

**THÈSE**

**présentée**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR DE 3<sup>e</sup> CYCLE**

**à**

**L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Paris 6**

***Spécialité : PÉDOLOGIE***

**par**

**TRINH SAMBATH**

**LES DIFFÉRENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX  
DANS LES SOLS ACIDES DES PAYS D'AFRIQUE**

**Soutenue le 16-01-76 devant la Commission composée de :**

**MM. ROGNON Pierre**

**Président**

**LETOLLE René**

**AUBERT Georges**

**SEGALEN Pierre**

**BOULAIN Jean**

**Examineurs**

**O.R.S.T.O.M.**

**PARIS**

**1976**

## A V A N T - P R O P O S

---

Avant de présenter ce travail, je tiens à manifester ma gratitude à tous ceux qui, par leur confiance et leur sollicitude, leurs conseils et leurs enseignements, leurs soutiens financiers ou moraux, ou tout simplement leur dévouement et leur gentillesse, ont permis à ce mémoire de voir le jour.

Monsieur le Professeur P. ROGNON de l'Université Pierre - Marie CURIE (PARIS VI), qui a bien voulu accepter de présider la Commission du Jury.

Monsieur Georges AUBERT, Directeur de Section Pédologique de l'ORSTOM, à qui je tiens particulièrement à exprimer ma reconnaissance et mon respect. Il a bien voulu parrainer mes travaux et a su me prodiguer de précieux encouragements dans les moments critiques. J'ai pu bénéficier largement de ses précieux conseils depuis que j'ai entamé ma spécialisation en pédologie.

Monsieur P. SEGALEN qui a suscité et dirigé mon travail. J'ai trouvé en lui, un maître toujours disponible, soucieux d'aplanir les difficultés que j'ai rencontrées.

Monsieur LETOLLE R. qui a bien voulu accepter de faire partie des membres du Jury.

Monsieur le Professeur BOULAIN J. qui a consacré beaucoup de temps à la correction de ce manuscrit et auprès de qui j'ai pu obtenir de très précieux enseignements.

A mes Parents à qui je dois toute ma gratitude, mes sentiments affectueux et mon profond respect. Depuis ma naissance, ils n'ont jamais cessé de me soutenir, aussi bien moralement que financièrement. C'est à eux que je dois toute l'instruction que je possède jusqu'à maintenant. J'espère pouvoir leur prouver ma reconnaissance à la première occasion que j'aurai de les rencontrer.

A ma femme qui est toujours une compagne de tous les instants, attentive à toutes les difficultés que nous avons surmontées ensemble.

A tous les Professeurs, Chercheurs de l'ORSTOM de l'Université PARIS VI, de l'Institut National Agronomique, de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Grignon, qui ont assuré ma formation de Pédologue. J'y associe MM. HOREMANS, HENIN, PEDRO, ainsi que de nombreuses autres personnalités auprès de qui je demande de m'excuser de ne pouvoir les citer tous.

A tous les Personnels des Services Scientifiques Centraux de Bondy qui m'ont aidé dans la réalisation et la présentation de ce travail.

MM. DABIN, BRION, PELLOUX et leurs collaborateurs, qui m'ont beaucoup aidés dans la réalisation des différentes analyses chimiques.

MM. PINTA, KOUKOUTI, Mlle FUSIL et leurs collaborateurs qui m'ont facilité les analyses minéralogiques.

MM. MOUCHET, HIERNAUX et ses collaborateurs, qui ont eu la grande gentillesse de contribuer administrativement à la réalisation dans une bonne ambiance de ce travail.

Monsieur ISLAM UL HAQ avec qui j'ai eu de nombreuses discussions très instructives, dans une ambiance très amicale.

## P L A N

### DIFFERENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS QUELQUES SOLS DES PAYS TROPICAUX D'AFRIQUE.

Pages

#### INTRODUCTION

#### PREMIERE PARTIE : RAPPELS THEORIQUES

##### CHAPITRE I. DIFFERENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS

LES SOLS.....	3
I. LES CONSTITUANTS CRISTALLISES .....	4
1. Les Oxydes .....	4
2. Les Hydroxydes .....	5
3. Les Alumino-silicates .....	6
II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES .....	13
III. L'ALUMINIUM ADSORBE .....	14
1. Aluminium échangeable .....	15
2. Aluminium fixé .....	16
IV. L'ALUMINIUM PSEUDO-SOLUBLE.....	16

#### DEUXIEME PARTIE.

##### CHAPITRE II. METHODES ET MATERIAUX.....

A) <u>LES METHODES D'ANALYSE</u> .....	16
I. TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS .....	16
1. Extraction des produits cristallisés inférieurs à 2 microns	16
2. Dissolution des produits amorphes .....	17
3. Extraction de l'aluminium échangeable .....	17

3.1. par percolation sur colonne .....	19
3.2. par centrifugation (SKEEN et SUMNER) .....	19
3.3. par extraction à volume constant .....	20
II. PROCEDES DE DETERMINATION ET DE DOSAGE .....	20
1. Détermination des produits cristallisés dans la fraction argileuse .....	20
2. Dosage de l'aluminium des solutions d'extraction des produits amorphes .....	20
3. Dosage de l'aluminium des solutions d'extraction des éléments échangeables .....	21
3.1. Par colorimétrie .....	21
3.2. Par titrimétrie .....	21
4. Distinction entre les formes facilement extractibles et les formes difficilement extractibles .....	22
B) MATERIAUX ETUDIES .....	23

### TROISIEME PARTIE

#### RESULTATS

<u>CHAPITRE III. DIFFERENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX</u>	
DANS LES ECHANTILLONS. ....	32
I. LES CONSTITUANTS CRISTALLISES .....	32
II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES .....	34
III. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE .....	36
1. Fidélité des méthodes d'extraction .....	37
1.1. Méthode de percolation sur colonne .....	37
1.2. Méthode de SKEEN et SUMNER .....	37
1.3. Méthode à volume constant .....	38
2. Comparaison des valeurs d'aluminium échangeable des différentes méthodes .....	39
3. Aluminium échangeable et pH de la solution saline .....	40

4. Comparaison entre les dosages par colorimétrie et par titrimétrie .....	41
5. Aluminium échangeable dans les différents profils .....	42
IV. CONCLUSION .....	43

#### CHAPITRE IV. RELATION ENTRE LES DIFFERENTES FORMES DE CONSTITUANTS

##### ALUMINEUX ET QUELQUES CARACTERISTIQUES DU SOL. .... 45

I. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX CRISTALLISES .....	45
1. Relation avec $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	45
2. Relation avec la capacité d'échange .....	46
II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES .....	47
III. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE .....	
1. Relation avec le pH du sol .....	48
2. Relation avec le degré de saturation (V) .....	49
3. Relation simultanée avec le pH et le degré de saturation .	49
IV. CONCLUSION .....	51

#### CHAPITRE V. ROLE DES DIFFERENTES FORMES DE CONSTITUANTS ALUMINEUX

##### DANS LA REACTION DU SOL. .... 53

I. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX CRISTALLISES .....	54
II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES .....	54
III. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE .....	55
IV. CONCLUSION .....	(-

#### CHAPITRE VI. EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES DE CONSTITUANTS

##### ALUMINEUX DANS QUELQUES PROFILS..... 58

I. PROFIL CIA 4 : Sol ferrugineux, appauvri, à pseudo-gley en profondeur, sur granite à biotite et amphibole .....	58
II. PROFIL RM 2 : Sol brun ferrallitique sur cendrées basaltiques.	60
III. PROFIL OY 16 : Sol ferrallitique fortement désaturé typique, faiblement appauvri, sur granite à muscovite...	61

IV. PROFIL SAK 1 : Sol faiblement ferrallitique hydromorphe sur roche métamorphique. ....	62
V. CONCLUSION.....	64

#### QUATRIEME PARTIE

<u>CHAPITRE VII. ESSAIS D'ELIMINATION DE L'ALUMINIUM ECHANGEABLE</u> PAR APPLICATION D'ENGRAIS.....	66
I. APPLICATION DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE .....	67
II. APPLICATION DE NITRATE DE POTASSIUM .....	69
III. APPLICATION DE LA CHAUX .....	79
IV. APPLICATION COMBINEE DE CHAUX ET DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE .....	72
V. CONCLUSION .....	73
CONCLUSION .....	75
BIBLIOGRAPHIE .....	81

## I N T R O D U C T I O N

L'aluminium est un élément aussi important, au point de vue de sa teneur, que le fer, surtout dans les sols se développant dans les régions chaudes et humides.

Bien que ce soit un métal aussi connu que le fer, dans les domaines chimique et industriel, son comportement dans le sol est encore insuffisamment éclairci.

L'aluminium peut être pris comme un élément de référence pour l'étude d'un sol, aussi bien que le fer et le silicium, puisque la grande majorité des sols des diverses régions du globe en sont largement pourvus (JACKSON, 1963). La teneur en aluminium du sol est d'autant plus élevée que le climat est plus chaud (VOLOBUYEV, 1962).

Ainsi l'étude de ce métal dans les sols tropicaux, pourrait apporter un éclaircissement sur certaines caractéristiques et propriétés de ces derniers.

Pour cela, on peut axer les recherches sur les différentes combinaisons possibles que peut former l'aluminium dans le sol. De ces différentes combinaisons, on cherche à voir s'il y a une certaine relation entre elles, ainsi que chacune d'elle avec les caractéristiques et le comportement du sol.

Pour ces études, on a choisi des profils aussi divers que possible, aussi bien au point de vue du type de sol que des caractéristiques chimiques. On cherchera sur les échantillons de ces sols, la teneur des différentes formes que présentent l'aluminium et ses combinaisons. On compare la valeur de ces différentes formes entre elles, avant d'étudier sur chacune d'elle, les relations possibles avec les autres caractéristiques, ainsi que leur rôle dans le milieu.

Mais au préalable, on est conduit à faire une étude méthodologique de certains procédés d'analyses des différentes formes des produits alumineux, notamment sur l'extraction de l'aluminium échangeable. L'étude de la littérature se rapportant à ce sujet paraissant apporter des résultats trop divers, on est obligé de faire des essais pour pouvoir choisir des procédés convenant aux échantillons étudiés.



Et on terminera, par une description de la répartition de ces différentes formes de constituants alumineux à travers quelques profils, ainsi que des essais d'amélioration de certaines caractéristiques du sol par addition d'engrais ou d'amendement.

# P R E M I E R E P A R T I E

## RAPPELS THEORIQUES

---

## CHAPITRE I

### DIFFERENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS LES SOLS.

L'aluminium est un élément aussi important que le fer dans le sol. On le trouve dans tous les sols de la surface de la terre, avec une teneur plus ou moins élevée selon les conditions écologiques et topographiques du milieu.

Les caractéristiques de l'élément aluminium sont les suivantes :

Poids moléculaire : 26,97

Rayon ionique : 0,51 Å

Charge électronique : 3

2 coordinances : - 4 dont la force de valence est de 3/4

- 6 dont la force de valence est de 1/2

D'après CLARKE (1959), la teneur en aluminium est d'environ 8,16 % de l'écorce terrestre, soit plus faible que l'oxygène (46,6 %) et la silice (27,72 %), mais plus élevée que le fer (5 %) et les autres éléments.

La distribution de l'aluminium est très différente suivant les types de roches. La teneur est plus élevée dans les roches magmatiques (avec 8,2 %) que dans les roches sédimentaires (7,4 %). Et en règle générale, la teneur en aluminium diminue dans les roches riches en silice.

Par contre, dans les produits qui proviennent de l'altération des roches, la teneur en aluminium est nettement plus importante dans les minéraux secondaires que dans les minéraux primaires. Il existe alors sous forme de minéraux argileux et d'hydroxydes. La teneur est de l'ordre de 7 à 25 % pour les chlorites, 65,5 % pour la gibbsite et 85 % pour la boehmite et le diaspore. La plus grande abondance de l'aluminium dans les minéraux secondaires résulte d'une mobilité moins grande que celle du silicium.

A part ces deux grands groupes de composés alumineux cités ci-dessus où l'aluminium fait partie de constituants cristallisés, il existe également sous formes amorphes et adsorbés à l'état ionique.

Les produits amorphes sont constitués essentiellement d'hydroxydes et de silicates : par exemple les allophanes des andosols où la teneur en alumine est de 30 à 40 %.

L'aluminium peut se trouver fixé sur le complexe adsorbant avec d'autres bases. Il peut être échangeable ou non, et le mode de fixation est maintenant mieux connu.

Dans le sol on peut trouver l'aluminium sous les trois formes énumérées ci-dessus : les constituants cristallisés (minéraux argileux), ou amorphes, ou bien encore adsorbés sur le complexe sous forme ionique et également incorporés à la matière organique.

A la base du profil l'aluminium est en général inclus dans les minéraux des roches, donc ne présente qu'un intérêt théorique. L'objet de ce travail porte surtout sur le comportement des sols tropicaux qui résulte de la présence de l'aluminium sous ses différentes formes.

## I. LES CONSTITUANTS CRISTALLISES.

Les constituants alumineux cristallisés dans le sol existent sous trois grands groupes : les oxydes, les hydroxydes et les silicates.

L'énumération et la description des minéraux de ces groupes seront assez succinctes, néanmoins des développements plus détaillés sont donnés volontairement sur certains constituants susceptibles d'intervenir dans l'interprétation des résultats ultérieurs.

### 1. Les Oxydes.

L'aluminium étant trivalent, son oxyde est donc un sesquioxyde qui est un produit très stable, mais peu fréquent dans le sol. Le sesquioxyde d'aluminium le plus simple est représenté par le corindon ( $Al_2O_3$ ) ; on le trouve dans les roches métamorphiques basiques et ultrabasiques, et parfois il accompagne les bauxites.

## 2. Les hydroxydes.

### 2.1. Hydroxydes d'aluminium de type gibbsite $\left[ n \text{ Al (OH)}_3 \right]$

La structure de ces hydroxydes se fait par empilement hexagonal compact de type ABAB et à structure lamellaire. Les trois ions  $\text{OH}^-$  formeront trois octaèdres dans lequel est venu loger l'aluminium avec un degré d'occupation de un tiers.

Ce groupe est largement représenté par la gibbsite. La bayérite et la nordstrandite en font partie également, mais elles sont décelées dans le sol que dans des cas très exceptionnels.

La gibbsite bien cristallisée est un minéral assez stable. Sa solubilité est très faible. KITTRICK en 1966 a donné un produit de solubilité de l'ordre de  $10^{-34}$ .

L'identification de la gibbsite peut se faire par plusieurs procédés :

la diffraction aux rayons X donne un pic principal à  $4,85 \text{ \AA}$  et l'analyse thermique différentielle donne un crochet endothermique vers  $330^\circ \text{ C}$ .

A défaut de ces deux techniques, on peut avoir une idée sur la présence de la gibbsite par la valeur du rapport Silice/Alumine que LACROIX (1926) a largement utilisé dans ses travaux sur les latérites de Guinée et sur les sols de Madagascar. La présence du minéral tend à diminuer le rapport Silice/Alumine.

On trouve très souvent la gibbsite dans certains gisements de bauxite, ainsi que dans certains sols tropicaux. Dans les pays tempérés, on a pu identifier de la gibbsite dans quelques sols.

Le fait qu'on trouve très souvent la gibbsite dans le milieu naturel, tend à prouver que c'est un constituant stable.

La bayérite n'est connue que comme un produit synthétique. Sa formation se fait par le vieillissement du gel d'aluminium ou encore par dialyse des gels impurs.

La nordstrandite est également connue comme un produit de synthèse (VAN NORSTRAND et al., 1956). Son existence en milieu naturel est très rare, bien que possible par exemple dans les sols de Sarawak et de Guam étudiés par HATHAWAY et SCHLANDERS en 1962.

## 2.2. Les Hydroxydes $\gamma$ d'aluminium ( $Al(OH)_3$ ).

On peut distinguer deux cas suivant la disposition des feuillets :

- Cas du diaspore l'empilement des anions est de type ABAB. C'est un minéral qui n'existe pratiquement jamais dans le sol.
- Cas de la boehmite, l'empilement des anions est de type ABC ABC. C'est un minéral peu fréquent dans le sol, bien qu'on le trouve en abondance dans certains profils associés à des calcaires (COLMET-DAAGE, 1969) et à des cuirasses surmontant des basaltes (BELINGA, 1972).

## 2.3. Les Oxydes hydratés d'aluminium ( $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ ).

Ce sont des produits amorphes dont le nombre de molécules d'eau est très variable.

On peut citer comme exemples d'oxydes hydratés d'aluminium la clinchite et la sporogélite qui sont des produits très peu fréquents dans le sol.

Ayant une structure non cristallisée, ces produits sont donc moins stables dans la nature que les constituants cristallisés, sauf en cas d'impureté.

## 3. Les Alumino-Silicates.

On peut distinguer les silicates d'aluminium cristallisés en deux grands ensembles d'origines différentes.

Les alumino-silicates des constituants primaires sont des produits qui forment la roche-mère et qui subsistent quelquefois dans le sol.

Les silicates d'alumine des constituants secondaires sont le plus souvent des produits de néoformation, de transformation et quelquefois d'héritage. Ce sont des minéraux formés à partir des constituants primaires. Ils constituent dans son ensemble des minéraux argileux dont le rôle est très important dans le sol. Ils forment avec la matière organique les complexes adsorbants. Ils peuvent également servir comme une source d'aluminium lors de son altération dans le temps.

### 3.1. Les alumino-silicates des constituants primaires.

L'aluminium est présent dans les formules de la plupart des minéraux de la classification cristallographique des silicates. Les silicates sont classés suivant la structure et qui comprennent : les orthosilicates, les silicates fibreux, les phyllosilicates et les tectosilicates (Fig. 1).

**3.1.1. Les orthosilicates** : Ils sont formés d'un ensemble de tétraèdres isolés dont le centre est occupé par le silicium. L'aluminium peut s'associer avec le silicium comme les cas de l'andalousite, la sillimanite et le disthène.

Ce sont des minéraux figurant dans les roches métamorphiques, notamment dans les cornéennes feldspathiques avec la présence d'andalousite, et dans des gneiss à biotite avec de la sillimanite.

**3.1.2. Les silicates fibreux** : Ils sont formés de tétraèdres liés deux à deux pour former soit des chaînes simples, soit des chaînes doubles.

Le cas des chaînes simples est représenté par les pyroxènes dont le principal minéral alumineux est l'augite. Ce minéral peut figurer soit dans les roches volcaniques, soit dans les roches grenues.

Le cas des chaînes doubles est représenté exclusivement par des amphiboles. Le minéral alumineux amphibolique le plus intéressant est la hornblende ; elle constitue une source très importante d'aluminium pour les sols, car elle figure dans beaucoup de roches.

**3.1.3. Les phyllosilicates** : sont formés par un groupement de plusieurs chaînes de tétraèdres. Les phyllosilicates des constituants primaires sont représentés par deux groupes de minéraux : le micas et les chlorites.

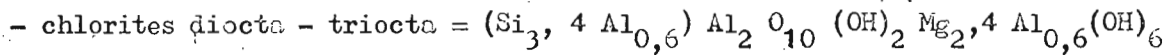
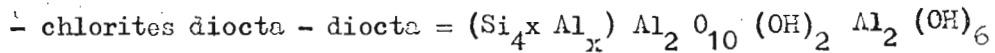
Les micas ont un feuillet constitué de deux couches de tétraèdres et une couche d'octaèdre que MARSHALL (1937) a dénommé un feuillet 2/1. Parmi les micas alumineux les plus intéressants, on peut citer : la muscovite où il y a substitution dans les positions tétraédriques de silicium par de l'aluminium. On la trouve très fréquemment dans les roches éruptives, métamorphiques et quelquefois sédimentaires.

On peut citer également le phlogopite qui est un micas magnésien.

Pour les chlorites, la structure des feuillets est formée d'une superposition de cavités Te - Oc - Te/Oc que MARSHALL a formulé feuillet 2/1/1.

Les chlorites sont très connus dans les roches et les sédiments. Mais ils sont surtout magnésiens et ferrugineux.

On peut trouver quelquefois des chlorites alumineux dans les sols sous forme de (EGGLESTON et BAILEY, 1967) :



3.1.4. Les tectosilicates : sont formés par un assemblage tridimensionnel de tétraèdres, de sorte que chacun d'entre eux a quatre sommets communs avec les voisins. La formule des tectosilicates non substitués est  $(\text{SiO}_2)_n$ . Mais très souvent le silicium est substitué par de l'aluminium pour donner trois familles : les feldspaths, les feldspathoïdes et les zéolites. Les zéolites sont des minéraux très spéciaux (SHEPPARD et al., 1970) et présentent peu d'intérêt dans la pédogénèse à cause de leur rareté.

La famille des feldspaths comprend les feldspaths proprement dits avec l'orthose, le microcline et l'anorthose, et les plagioclases avec les séries de minéraux entre l'albite et l'anorthite. Cette famille constitue une source très importante de bases et d'aluminium, dans le processus de la pédogénèse, car elle peut être présente dans de nombreuses catégories de roches.

La famille des feldspathoïdes comprend deux espèces principales :

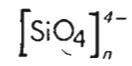
- la néphéline qui est sodique,
- la leucite qui est potassique.

La teneur de la silice par rapport aux bases dans la formule chimique est plus faible que celle des feldspaths.

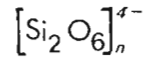
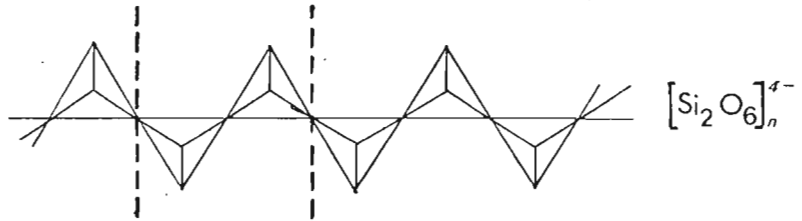
Ces minéraux sont bien représentés dans les roches éruptives. On les trouve rarement dans les autres roches, sauf des cas de certaines roches métamorphiques. On note la présence de certaines variétés de néphéline dans la syénite néphélinique qui est assez commune.



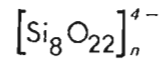
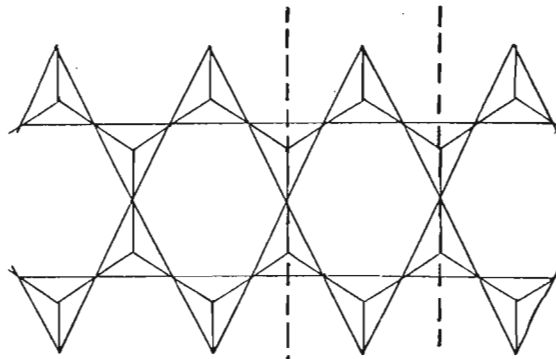
FIGURE I - Structures des Silicates



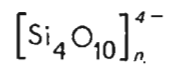
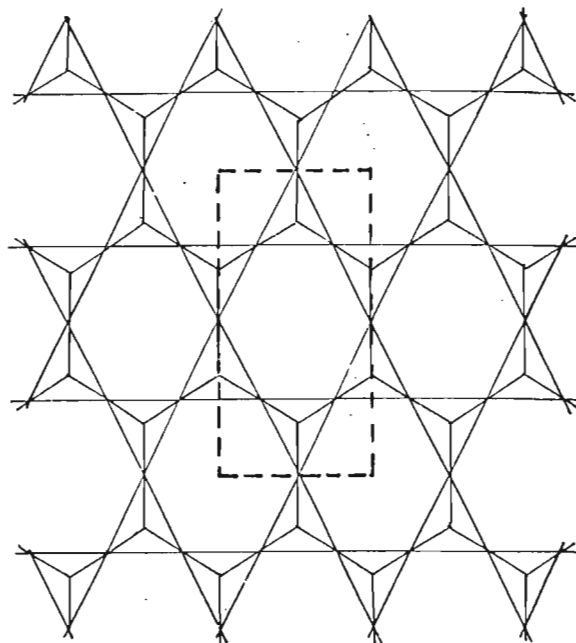
a - Orthosilicates



b - Silicates fibreuses à chaîne simple



c - Silicates fibreuses à chaîne double



d - Silicates phylliteuses

### 3.2. Les silicates d'aluminium des constituants secondaires.

Les constituants secondaires sont formés à partir de produits primaires. Ils peuvent être soit hérités des roches, soit transformés, soit provenus de néoformation après la destruction complète des réseaux cristallins des minéraux primaires.

Les constituants primaires et secondaires peuvent être plus ou moins associés dans le sol ; cela dépend du degré d'altération et de la résistance de certains minéraux de la roche-mère.

Les constituants secondaires sont très variés, aussi bien au point de vue chimique, taille, solubilité que cristallinité et faciès. Ceux qui peuvent nous intéresser dans ce paragraphe sont les alumino-silicates cristallisés phylliteux, de petite taille et peu solubles comme la kaolinite, la montmorillonite, les illites, etc...

Les phyllosilicates sont présents dans tous les sols et sont constitués par trois grandes familles de minéraux argileux.

- minéraux argileux 1/1 dont le feuillet comprend une couche de tétraèdres, et une couche d'octaèdres.
- minéraux argileux 2/1 dont le feuillet comprend deux couches de tétraèdres et une couche d'octaèdres;
- minéraux argileux 2/1/1 dont le feuillet est fait d'une superposition d'une couche de tétraèdres, suivie d'une autre couche de tétraèdres et d'une couche d'octaèdres.

Ces minéraux peuvent exister dans le sol soit séparément, soit associés entre eux, ou avec d'autres constituants pour former des minéraux argileux dits interstratifiés.

3.2.1. Les minéraux argileux 1/1 : le centre des tétraèdres est occupé exclusivement par le silicium et celui des tétraèdres soit par du magnésium, soit par de l'aluminium.

Les minéraux argileux 1/1 alumineux sont représentés par la famille des kaolinites que DOUILLET et NICOLAS en 1969, ont proposé de diviser en deux groupes suivant l'aspect morphologique et l'écart réticulaire : les kaolinites proprement dites et les hydrokaolinites encore appelées depuis longtemps les halloysites dont l'halloysite proprement dite et la métahalloysite.

La kaolinite a donc une structure très simple : la répartition des valences dans le minéral est bien équilibrée. Le feuillet est électriquement neutre, donc pas de cations interfoliaires. Les feuillets sont reliés entre eux par des ponts hydrogènes.

La kaolinite est un minéral argileux très étudié en raison de ses usages industriels (céramique) et surtout aussi du fait qu'elle peut exister presque à l'état pur dans certains gisements naturels.

L'identification de la kaolinite peut se faire par plusieurs procédés :

- par voie chimique où le rapport silice sur alumine est constant et voisin de deux. La capacité d'échange est faible et peut varier de 7 à 12 mé/100 g d'argile ;

- par l'analyse thermique différentielle : par chauffage à 550° C, il y a un départ important d'eau de constitution qui se traduit par un pic endothermique bien visible. Et vers 900 à 1000° C la kaolinite se réorganise en donnant un pic exothermique ;

- par diffraction aux rayons X, les raies principales sont situées vers 7,1 Å et 3,55 Å. Le traitement au polyalcool ne modifie pas ces raies, tandis que le chauffage à 550° C les élimine complètement.

La kaolinite est un minéral dont la genèse est très bien décrite par MILLOT en 1964. Elle caractérise les milieux acides, à drainage modéré, en climat chaud et humide (DUCHAUFOR, 1970), où les sols ferrallitiques et ferrugineux tropicaux sont largement représentés. Les conditions du milieu jouent beaucoup dans la formation de la kaolinite : il faut d'abord une hydrolyse neutre ou légèrement acide (PEDRO, 1964), qui permettra un entraînement important de la silice. Le rôle du pH et de la teneur en cations bivalents paraît essentiel : ACQUAYE et al. en 1965 ont bien montré que c'est vers pH 5 dans un milieu pauvre en calcium et en magnésium que la kaolinite se forme le mieux.

Les hydrokaolinites ou halloysites présentent des couches d'eau entre les feuillets, ce qui porte l'épaisseur réticulaire de 7 à 10 Å. Ils sont des constituants habituels des andosols et sont considérés comme un produit de l'évolution des allophanes.

3.2.2. Les minéraux argileux 2/1 : parmi ces minéraux, seuls les minéraux argileux dioctaédriques sont alumineux avec deux cavités octaédriques sur trois occupées par l'aluminium. On peut citer les minéraux suivants : pyrophyllite, montmorillonite, illite et vermiculite alumineuse. Ces minéraux argileux se différencient les uns des autres par le jeu de substitutions des cations dans les cavités tétraédriques et octaédriques, par la nature des cations interfoliaires et le comportement au chauffage et aux polyalcools.

La pyrophyllite est le minéral argileux type du groupe. Il n'y a aucune substitution de cations. La formule est :  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Le minéral n'existe pas dans le sol.

Les smectites ont une formule chimique dérivant de celle de la pyrophyllite, par substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par du magnésium (cas de la montmorillonite) ou par substitution de la silice de la couche tétraédrique par de l'aluminium (cas de la beidellite). Il s'en suit ainsi un déficit de charge qui est compensé par des cations qui vont se placer entre les feuillets, ce qui explique la variation de l'épaisseur des feuillets qui peut aller de 12 à 15 Å<sup>0</sup> suivant le degré de substitution.

La montmorillonite est souvent rangée parmi les minéraux argileux de néoformation. Elle caractérise des milieux mal drainés, neutres ou alcalins. C'est pourquoi elle constitue l'argile dominante des vertisols. On la rencontre assez fréquemment dans les sols des différentes régions du globe, sauf en région équatoriale où sa présence se manifeste beaucoup plus discrètement.

Au chauffage à 500° C, l'épaisseur des feuillets passe de 14 Å<sup>0</sup> à 10 Å<sup>0</sup> alors qu'au traitement au polyalcool, il passe à 17 - 18 Å<sup>0</sup>.

Les illites à feuillet de 10 Å<sup>0</sup>, ont une structure analogue à celle du mica. Les cavités octaédriques sont occupées par l'aluminium. Le silicium des couches tétraédriques est susceptible d'être partiellement substitué par l'aluminium provoquant ainsi un déficit de charge qui est compensé de préférence par des ions potassium. Les ions potassium compensateurs vont se loger dans les cavités hexagonales formées par les couches tétraédriques, entre deux feuillets. Ils maintiennent ainsi légèrement écartés, les feuillets, tout en les liant solidement.

Le traitement au chauffage et au polyalcool ne change pas l'épaisseur des feuillets, qui reste toujours à 10 Å<sup>0</sup>.

Ces illites sont bien représentées dans les sols de tous les milieux, aussi bien dans les sols brunifiés des pays tempérés par exemple, que dans les sols fersiallitiques des pays chauds (CHATELIN, 1968). Elles peuvent même parfois se maintenir dans certains sols ferrallitiques, mais seulement en trace ou en petite quantité.

L'illite gonflante est identifiée par VAN DER MAREL en 1954. Elle a la même structure que les illites à  $10 \text{ \AA}$ , mais elle a des propriétés intermédiaires entre cette dernière et la montmorillonite.

Dans la vermiculite le silicium des couches tétraédriques peut être remplacé par de l'aluminium ou du magnésium. La couche octaédrique est essentiellement magnésienne. Ces substitutions provoquent un déficit de charge qui est compensé par des cations (surtout le magnésium hydraté) qui vont se loger entre les feuillets.

Le traitement au chauffage à  $500^{\circ} \text{C}$ , diminue l'épaisseur des feuillets de  $14 \text{ \AA}$  à  $10 \text{ \AA}$ , alors qu'au polyalcool, il reste inchangé.

La vermiculite est un minéral assez fréquent dans les milieux tempéré et méditerranéen, beaucoup plus rare en région intertropicale.

3.2.3. Les minéraux argileux interstratifiés : les minéraux argileux que nous venons d'énumérer ci-dessus, ont parfois la propriété de se grouper entre eux pour donner ce qu'on appelle des minéraux argileux interstratifiés. L'association peut se faire suivant un ordre bien précis pour donner des minéraux bien définis, ou bien encore se faire d'une façon quelconque ce qui entraîne un établissement d'une nomenclature très difficile. C'est pourquoi par exemple le nom d' "hydromica" ne représente pas la même chose suivant le pays (en France avec TARDY, 1969, en URSS avec GORBUNOV et al., 1964, et en Angleterre avec BROWN, 1961).

3.2.4. Les minéraux argileux à couche intercalaire à aluminium : Ce sont des minéraux argileux dont les feuillets sont reliés par une couche discontinue d'aluminium sous forme  $\left[ \text{Al} (\text{OH})_x (\text{H}_2\text{O})_{3-x} \right]^{(3-x)+}$ , selon KLAGES et al. (1957) et où x varie avec le pH.

L'aluminium intercalaire discontinue, appelé encore "île" ou "atoll", assure la liaison des feuillets et gêne l'écrasement par le chauffage et le gonflement aux polyalcools.

Suivant le comportement aux diffractions de rayons X des feuillets débarrassés de leur aluminium interfoliaire, on peut identifier la nature des familles des minéraux argileux. De nombreux auteurs donnent à ces minéraux le nom d' "argile - Al" (DIXON et JACKSON en 1962, SLAUGHTER et al. en 1960) : exemples Vermiculite - Al, montmorillonite - Al.

La connaissance sur ce problème est encore insuffisante pour donner une répartition précise de ces minéraux avec les milieux climatiques, bien que RICH en 1968 ait tenté une énumération et ait trouvé une présence assez fréquente de ce type de minéraux dans les milieux tempérés et subtropicaux.

## II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES.

La présence des constituants alumineux amorphes, est de plus en plus souvent observée dans les sols. Mais leurs propriétés sont encore mal connues et cela pour deux raisons essentielles : ces produits n'existent jamais seuls dans la nature et leur mode d'extraction n'est pas encore résolu. On n'en a jusqu'à maintenant que quelques notions grâce aux produits synthétiques. La deuxième raison c'est que la forme amorphe ne se révèle pas aux rayons X. Elle n'est appréciable à l'analyse thermique différentielle que quand sa teneur est élevée.

Les propriétés dont on dispose sont malaisées à apprécier. Ils n'ont aucune structure cristalline ; ils peuvent retenir beaucoup d'eau ; leur surface spécifique est plus élevée que les produits cristallisés correspondants, et ils sont aussi insolubles que les constituants ferrugineux avec un produit de solubilité de  $10^{-32,3}$  mesuré par VAN SCHUYLENBORGH en 1965 sur les hydroxydes.

Les constituants d'aluminium amorphes peuvent exister sous trois formes : oxydes, hydroxydes et silicates. Les caractéristiques et les formules des hydroxydes amorphes ont déjà été citées dans le paragraphe relatif aux hydroxydes.

Les silicates amorphes sont connus depuis très longtemps puisque STROMEYER et al. en 1816 les ont appelé des "allophanes". Ces produits ne sont étudiés systématiquement que plus tard en 1934 par ROSS et KERR. Mais, jusqu'à maintenant, ils sont encore mal définis et de composition variable suivant les cas. Depuis on a pu observer les allophanes au microscope électronique ; ils apparaissent sous forme de petites sphères en assemblage compact, séparées par de minces films d'eau. L'observation visuelle montre donc que ces sphères ne sont liées entre elles que par des liens de nature physique et non chimique. La formation des allophanes semble être assez variée. Selon TRICHET (1939), ils proviennent d'éléments amorphes préexistants dans les roches volcaniques ; et selon HETIER (1968), ils peuvent également provenir d'une altération très rapide des minéraux cristallisés.

Beaucoup d'auteurs, comme TERCINIER et al. (1968), SCHWERTMANN et al. (1969), pensent que les allophanes constituent un élément précurseur des minéraux argileux. Ils évoluent le plus souvent vers les halloysites en milieu acide.

On trouve l'allophane presque partout, surtout dans les andosols des régions volcaniques - DUCHAUFOUR (1970), a même observé son existence sous forme de gel mixte dans l'horizon spodique, à structure pelliculaire ou floconneuse des podzols.

### III. ALUMINIUM ADSORBE.

L'aluminium existe également sous forme ionique adsorbée sur les surfaces du complexe adsorbant, ainsi qu'entre les feuillets de certains minéraux argileux. Ces aluminiums n'ont pas tous une même force de liaison avec les complexes. Et suivant les cas, on aura les formes échangeables et les formes fixées.

### 1. L'aluminium échangeable sous forme ionique.

L'aluminium échangeable dans des sols acides est sous forme d'ion  $Al^{+++}$  (PA HO HSU et RICH, 1960). Les ions aluminium sont très abondants dans les sols acides et occupent la majeure partie des sites d'échange avec les ions  $H^+$ . Dans ces sols, les ions  $Al^{+++}$  sont en équilibre avec la solution du milieu, mais pas dans les sols neutres ou peu acides (HEDDLESON et al., 1960). Le type de liaison des ions  $Al^{+++}$  sur les complexes est encore mal connu (JENNY, 1961).

Mais l'aluminium ionique n'est pas la seule forme fixée autour des complexes ; on y trouve également des formes d'aluminium hydroxylé comme  $Al(OH)_2^+$  et  $Al(OH)^{++}$ , ce qui explique la variété des résultats lorsqu'on modifie le  $pH$  de la solution saline d'extraction (COLEMAN et al., 1964). L'aluminium hydroxylé fixé sur les sites d'échange des complexes est plus difficilement déplaçable et est considéré comme l'origine de la charge variable des complexes.

### 2. L'aluminium sous forme fixée.

Certains ions hydroxylés d'aluminium adsorbés par les complexes, sont solidement liés sur les sites d'échange, de sorte que certains réactifs peu énergiques ne les extraient pas. Il en est de même pour l'aluminium emprisonné entre les feuillets d'argiles à feuillets expansibles.

L'aluminium interfoliaire peut s'enrichir pour donner une couche continue comme par exemple le cas du pseudo-chlorite.

D'après JACKSON (1960), cette forme évolue depuis l'état ionique vers une forme polymérisée insoluble qui provoque l'écartement des feuillets d'argile.

## IV. ALUMINIUM PSEUDO-SOLUBLE.

C'est l'aluminium qui se combine avec les complexes argilo-humiques des sols acides. L'aluminium peut être déplacé ainsi sous forme dite "pseudo-soluble", par l'intermédiaire de la matière organique, en tant que chélate (DUCHAUFOR, 1964). C'est la seule forme connue actuellement pour l'aluminium de migrer à travers le profil. L'aluminium pseudo-soluble se fixe plus sur les acides fulviques que les acides humiques (Mc KEAGUE et al., 1971).



DEUXIEME PARTIE

## CHAPITRE 2

### METHODES ET MATERIAUX

#### A. METHODES D'ANALYSES.

##### I. TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS.

##### 1. Extraction des produits cristallisés inférieurs à deux microns :

On adopte le procédé par centrifugation qui a l'avantage de respecter le plus possible la nature de l'échantillon, en réduisant au maximum les traitements sur le sol.

##### 1.1. Matériaux :

- 5 à 10 g d'échantillon (tamis 2 mm) nécessaires pour obtenir à la fin environ 2 grammes de produits de dimension inférieure à deux microns,
- 2 séries de 8 tubes de centrifugeuse de 100 ml avec bouchon,
- 8 béchers de 100 ml,
- ammoniacque,
- eau oxygénée à 60 volumes.

##### 1.2. Manipulation :

On met les échantillons dans la première série de tubes de centrifugeuse, (appelée série A), avec 70 ml d'eau distillée et quelques gouttes d'ammoniacque. On agite pendant 2 heures après avoir bien fermé les tubes. On enlève les bouchons et centrifuge pendant 3 mn à 1000 tours à la minute. On transvase doucement le liquide surnageant dans la deuxième série (série B) de tubes de centrifugeuse et centrifuge les tubes de la série B pendant 15 à 20 mn à 3000 tours à la minute au moins, jusqu'à ce que le liquide surnageant devienne clair. On réutilise ce liquide clair des tubes de la série B pour redisperser le culot du fond des tubes de la série A. On refait 4 à 5 fois les mêmes opérations jusqu'à obtenir environ 2 g de produits formant le culot des tubes de la série B. A la dernière extraction, on transvase le liquide et le culot des tubes de la série B, dans des béchers de 100 ml qu'on fait ensuite sécher dans l'étuve à 70° C.

Une fois sec, on ajoute 30 ml d'eau oxygénée et refait sécher à 70° C. Le produit une fois sec et broyé finement est prêt pour les analyses.

Certains échantillons riches en matière organique doivent être lavés abondamment à l'eau pour éliminer des artéfacts dus à l'action de l'ammoniaque et de l'eau oxygénée sur la matière organique, notamment la formation des oxalates.

## 2. Dissolution des produits amorphes :

On procède par attaque à l'acide chlorydrique concentré (SEGALEN, 1968). L'acide chlorydrique a la propriété de dissoudre plus rapidement les produits amorphes que ceux sous forme cristalline.

### 2.1. Matériaux :

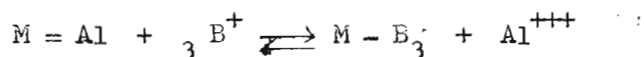
- 8 tubes de centrifugeuse de 100 ml en plastique avec bouchon,
- 5 litres d'acide chlorydrique 4 N,
- 8 fioles jaugées de 100 ml,
- 8 fioles jaugées de 50 ml,
- 1 chronomètre,
- Mixer automatique pour tubes de centrifugeuse,
- 0,500 g d'échantillon.

### 2.2. Manipulation :

Remplir d'avance des fioles de 50 ml d'acide chlorydrique qu'on verse dans le tube de centrifugeuse contenant 0,500 g d'échantillon. On déclenche le chronomètre pour 30 mn. On bouche les tubes. On agite quelques secondes et on laisse reposer 30 mn. Après quoi, on enlève le bouchon et on centrifuge pendant 5 mn à 3000 tours à la minute. On verse le liquide surnageant dans les fioles de 100 ml qu'on complète ensuite avec de l'eau distillée. On obtient ainsi la première solution d'extraction. On répète ainsi au moins huit fois.

## 3. Extraction de l'aluminium échangeable.

Le principe sur lequel s'appuient les méthodes d'extraction de l'aluminium échangeable, est la substitution de ce dernier par des cations suivant la réaction :



Il peut être n'importe quel cation. Mais les cations  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^{++}$  et  $Ca^{++}$ , sont les plus utilisés. Quant à leur efficacité pour l'extraction de l'aluminium échangeable, les opinions sont très différentes suivant les auteurs.

Mc LEAN en 1958 a trouvé que pour les sols à pH inférieur à 4,8, les solutions salines non tamponnées sont plus efficaces pour extraire l'aluminium échangeable que la solution tamponnée d'acétate d'ammonium à pH 4,8. Mais PRATT et al. (1961) ont trouvé que cette dernière solution est plus efficace que celle du chlorure de potassium.

En 1960, COLEMAN et al. ont utilisé la solution de chlorure de calcium pour l'étude de mobilisation de l'aluminium échangeable dans les sols acides.

En 1956 TCHERNOV a même utilisé de l'acide chlorhydrique dilué pour ses études sur la nature de l'acidité des sols, pour extraire l'aluminium échangeable. L'acide chlorhydrique, même dilué, est considéré maintenant comme un réactif trop fort qui risque de détruire les réseaux cristallins des minéraux argileux.

En 1960, BLANCHET a fait des essais sur plusieurs solutions d'extraction, notamment des solutions de sels neutres tamponnées et non tamponnées ( $KCl$  N,  $BaCl_2$  N,  $NH_4Cl_2$  N et solution acétique tamponnée à pH 4). Il a trouvé que la solution acétique est un réactif un peu fort. Quant aux sels neutres tamponnés à pH 7, l'extraction est incomplète. Et à la fin l'auteur a préféré les sels neutres non tamponnés qui au contact d'un sol acide, acidifient le milieu grâce à l'échange entre les cations de la solution et les ions  $H^+$  retenus par le sol. Le milieu étant ainsi légèrement acide permet l'extraction de l'aluminium échangeable dans la solution de percolation tout en respectant la nature de l'échantillon.

Et c'est en s'appuyant sur cette dernière remarque de BLANCHET que l'on utilise ici la solution de chlorure de potassium normale, non tamponnée pour l'extraction de l'aluminium échangeable.

Entre les modes opératoires, la bibliographie ne permet pas de faire des comparaisons valables. On est donc amené à essayer quelques procédés.

### 3.1. Extraction par percolation sur colonne.

Le principe consiste à percoler une solution saline à travers une colonne de terre dont la préparation et le montage ont été bien décrits par PELLOUX (1963) dans son article sur la méthode de détermination de la capacité d'échange et des bases échangeables.

Le liquide en traversant la colonne permet l'apparition de multiples points d'échange.

Le montage du dispositif est montré par la figure 2. Pour la mise en percolation, on remplit la colonne avec la solution saline jusqu'à 2 à 3 cm au-dessus du niveau supérieur du sable ; on ferme la colonne avec un dispositif indiqué par la figure 2. Le liquide s'écoule ainsi à travers la colonne avec une vitesse réglée par le robinet R (3 heures environ pour 150 ml), créant ainsi une dépression en A qui aspire la solution saline du récipient B.

Le filtrat est recueilli en bas par un jaugeur qui le distribuera par fractions de 10 ml.

Cette méthode n'est pas pratique dans le cas où l'on veut faire des déterminations en série. Avec le collecteur de fractions la cadence est réduite à un ou deux échantillons par jour.

### 3.2. Extraction par centrifugation (SKEEN et SUMNER, 1965).

On part de 5 g d'échantillon que l'on met dans les tubes de centrifugeuse de 100 ml. On y ajoute 50 ml de solution saline (avec un peu de pâte de cellulose pour favoriser la remise en suspension des culots après la centrifugation). On bouche les tubes et on agite pendant une à cinq minutes (selon la technique d'agitation). On les passe ensuite à la centrifugation pendant cinq minutes à 3000 tours/minute. On verse le liquide surnageant dans une burette graduée de 50 ml pour estimer la quantité de liquide resté avec le culot, avant de le conserver pour le dosage dans un flacon en plastique de 50 ml. On rajoute 50 ml de solution saline dans le tube de centrifugeuse, on agite, on centrifuge et ainsi de suite comme précédemment. On répète ainsi 10 à 15 fois jusqu'à l'élimination complète de l'aluminium extractible.

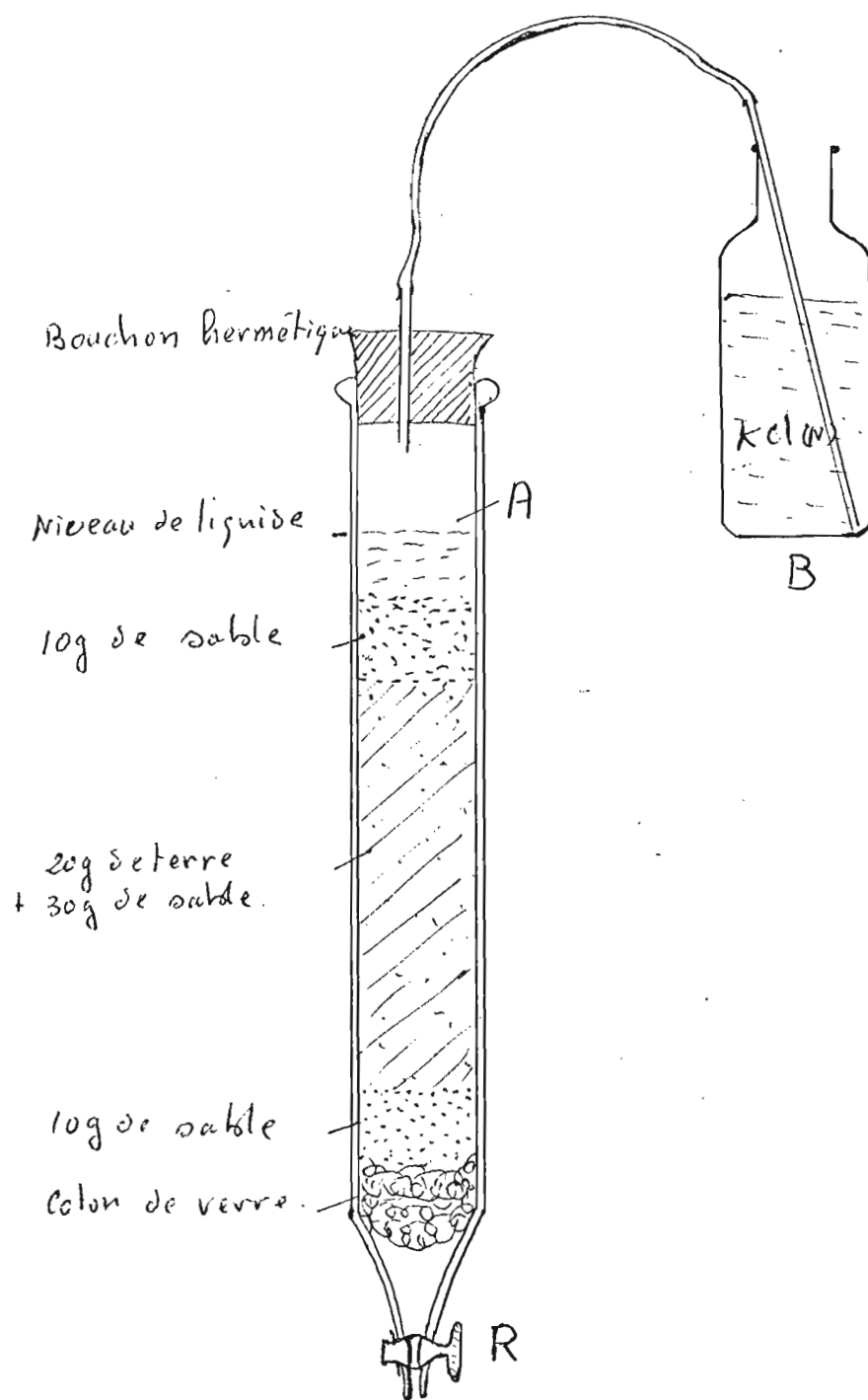


FIGURE 2 . Dispositif de la colonne de percolation

On peut signaler que l'opération la plus délicate dans cette méthode, c'est l'agitation. Entre l'agitation mécanique pendant 5 mn et l'agitation au "mixer automatique" pendant une minute, c'est la dernière qui est la plus efficace (voir plus loin sur la fidélité des méthodes).

### 3.3. Extraction à volume constant.

5 à 10 g d'échantillon sont placés dans un flacon plastique de 100 ml muni d'un bouchon. On y ajoute 50 ml de solution saline avec un peu de pâte de cellulose (pour éviter le colmatage trop rapide des filtres). On agite mécaniquement pendant 30 mn. On filtre avec des papiers filtres bleus. Le filtrat est recueilli dans une fiole jaugée de 150 ml. On complète le volume de 150 ml avec la solution saline en continuant la percolation et en lavant bien le flacon plastique.

Cette méthode a l'avantage d'être très pratique car on peut faire des déterminations en grande série.

## II. PROCÉDES DE DÉTERMINATION ET DE DOSAGE.

### 1. Détermination des produits cristallisés dans les fractions inférieures à deux microns.

La détermination des produits cristallisés contenus dans les fractions inférieures à deux microns, peut se faire par deux techniques : l'analyse thermique différentielle et la diffraction aux rayons X.

La combinaison de ces deux procédés peut résoudre la plupart des problèmes de détermination des minéraux argileux ainsi que des oxydes et hydroxydes cristallisés. On peut également estimer la présence des produits amorphes quand la teneur de ceux-ci est assez importante.

### 2. Dosage de l'aluminium des solutions d'extraction des produits amorphes.

La concentration de l'acide chlorhydrique finale des solutions d'extraction des produits amorphes est d'environ 1,87 N.

Les ions aluminium en présence d'ériochrome cyanine, donnent un complexe de couleur rouge orangé. La coloration est très sensible, mais peu stable et doit être effectuée dans des conditions très précises. La solution est alors tamponnée à pH 6,3 par une solution saturée d'acétate de sodium en milieu acétique (CHARLOT, 1961).

Il existe dans cette réaction des interférences : les unes sont positives par le fer et le cobalt ; les autres négatives par le chrome et le phosphore. Mais dans la solution d'extraction des sols acides, tous ces éléments sont à l'état de traces, sauf le fer ferrique. DABIN (1966) est arrivé à éviter l'interférence du fer ferrique en le réduisant en fer ferreux par de l'acide ascorbique avant la coloration.

La détermination de l'intensité de la coloration se fait à l'aide d'un auto-analyseur suivant la technique proposée par DABIN (1966), avec un filtre de 536 nm.

### 3. Dosage de l'aluminium des solutions d'extraction des éléments échangeables.

Dans ces solutions, l'aluminium est dilué dans une solution de chlorure de potassium normal.

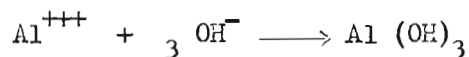
Le dosage de l'aluminium peut se faire par deux procédés : la colorimétrie et la titrimétrie.

#### 3.1. Dosage par colorimétrie :

C'est la même opération que pour les solutions d'extraction des produits amorphes. Sauf pour les gammes étalon. Au lieu de les faire en milieu chlorhydrique 1,87 N, on les fait en milieu chlorure potassique normal légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique.

#### 3.2. Dosage par titrimétrie:

Quand on augmente le pH de la solution, l'hydroxyde précipite :



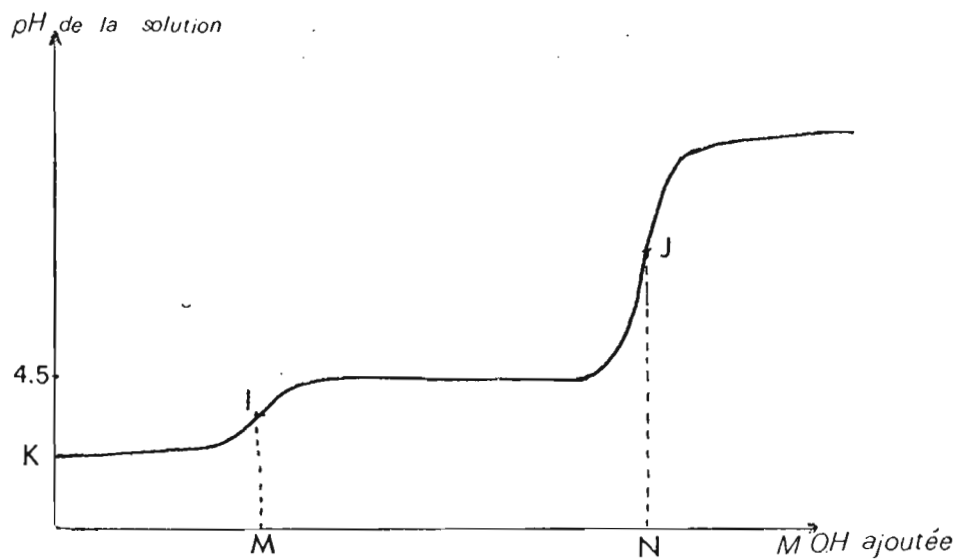
L'aluminium capte trois ions  $\text{OH}^-$  et peut commencer à précipiter quand le pH dépasse 4,5.

L'existence des ions aluminium dans la solution joue un rôle analogue à celui d'un tampon quand on ajoute des bases (KOH ou NaOH N/50 ou N/100). Ceci se traduit par un palier IJ sur la courbe de titration (Figure 3). La quantité de MOH en milliéquivalents de la section MI (correspondant au palier IJ) est équivalente à celle d'aluminium.

La section KI correspond à la neutralisation des ions  $\text{H}^+$  existants dans la solution.



FIGURE 3  
Courbe titrimétrique de  
l'aluminium



CONCENTRATION DE L'ELEMENT  
DANS CHAQUE FRACTION

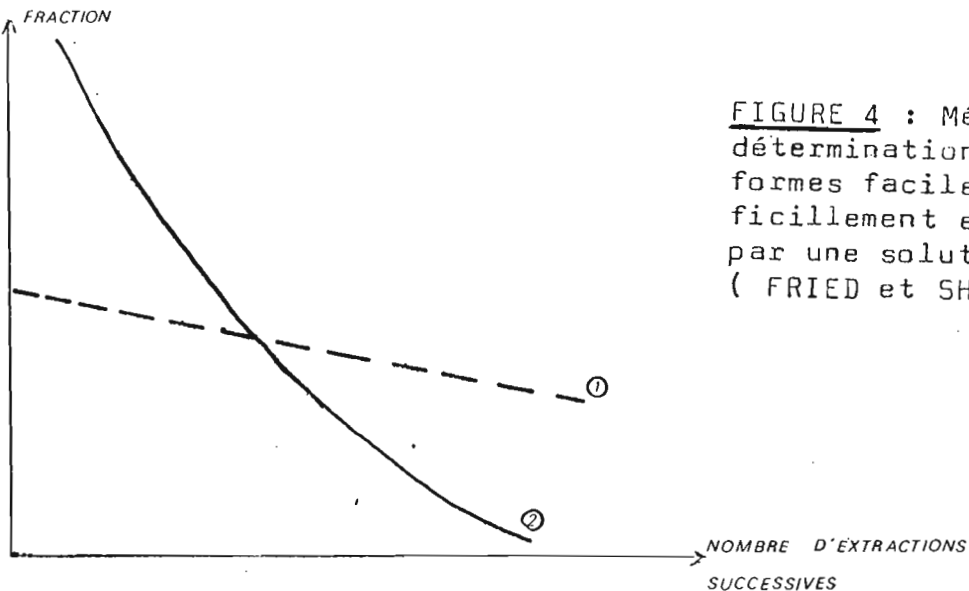
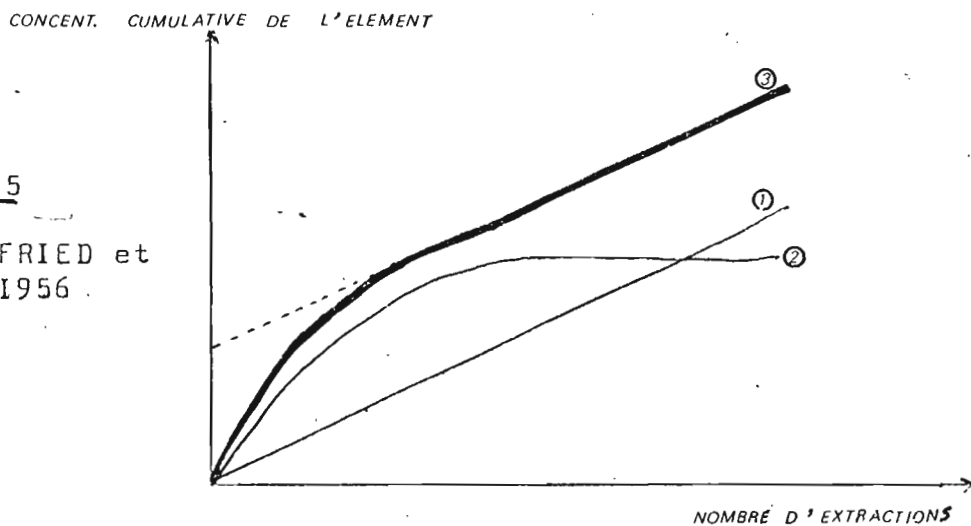


FIGURE 4 : Méthode de  
détermination entre les  
formes facilement et dif-  
ficilement extractibles  
par une solution:  
( FRIED et SHAPIRO, 1956 )

FIGURE 5  
Méthode FRIED et  
SHAPIRO, 1956 .



#### 4. Distinction entre les formes facilement extractibles et les formes difficilement extractibles.

Ces deux formes correspondent à l'aluminium échangeable pour les premières et à l'aluminium non échangeable sous forme d'hydroxydes pour les secondes, dans le cas des extractions à la solution de chlorure de potassium normal. Dans le cas des extractions à l'acide chlorhydrique (4 N), les formes difficilement solubles sont des produits cristallisés (kaolinite, gibbsite, etc...).

La méthode permettant cette distinction est inspirée des résultats obtenus par FRIED et SHAPIRO (1956) dans leurs études sur les différentes formes de phosphore dans le sol. Ils ont procédé à la distinction entre les formes adsorbées et les formes précipitées du phosphore dans le sol, en soumettant celui-ci à des extractions successives par de l'eau ou des solutions salines diluées. Si l'élément est sous forme précipitée, sa concentration dans les solutions, à l'équilibre, reste à peu près constante ou diminue légèrement (Figure 4, courbe 1). Au contraire, si l'élément est adsorbé ou facilement soluble dans la solution d'extraction, sa concentration diminue rapidement (Figure 4, courbe 2). Si on dresse des courbes cumulatives de ces deux cas, on obtiendra les courbes 1 et 2 de la figure 5.

Dans le cas où il y a<sup>les</sup> deux formes en même temps dans l'échantillon, on obtiendra la courbe cumulative numéro 3 qui correspond à l'addition des courbes 1 et 2. La forme facilement extractible est obtenue dans ce cas-là, par l'intersection de la partie droite de la courbe 3 avec l'ordonnée.

Pour doser l'aluminium, on récupère les fractions successives de 10 ml au cours des percolations sur colonne avec les solutions salines. Le nombre de fractions varie de 20 à 50 suivant la richesse en aluminium échangeable des échantillons.

Pour la méthode SKEEN et SUMNER et pour l'extraction d'aluminium amorphe, les fractions sont de 50 à 50 ml et sont au nombre de l'ordre de 8 à 12.

B. MATERIAUX ETUDIES.

Les échantillons des profils utilisés, proviennent des réserves disponibles du centre ORSTOM à BONDY. Ils ont été prélevés par des chercheurs de l'ORSTOM (MAIGNIEN, PERRAUD, BOULET et BOULVERT), dans différents pays d'Afrique.

Les choix sont basés sur deux critères : le pH et le degré de saturation des complexes adsorbants. Les échantillons choisis représentent toute une gamme de pH variant de 4,2 à 6,5 et une gamme de degré de saturation allant de 4 à plus de 80 %.

Il y a en tout 44 échantillons, répartis en 8 profils des sols de 4 pays différents d'Afrique Noire, et de Madagascar.

Les descriptions morphologiques et les données chimiques et minéralogiques (Tableau 1) sont résumées dans les tableaux qui suivent.

PROFIL YAPO - 1

SOL FERRALLITIQUE FORTEMENT DESATURE, REMANIE,  
JAUNE SUR SCHISTE ARKOSIQUE

Origine : YAPO-SUD (Côte d'Ivoire)

Géomorphologie : Paysage ondulé. replat d'une centaine de mètres  
entre deux marigots. Pente 16%.

Végétation : Forêt dense, humide.

Climat  $\left\{ \begin{array}{l} T^{\circ} = 27^{\circ}\text{C} \\ P = 1900 \text{ mm} \end{array} \right.$

Description Morphologique

0 à 10 cm : Gris beige ; sableuse légèrement argileuse ; polyédrique  
fine émoussée.

10 à 50 cm : Jaune ; sablo-argileux ; débit polyédrique grossière.

à 80 cm : Jaune plus vif ; argilo-sableuse polyédrique ; quelques  
taches beiges ; 10% de quartz anguleux dans la partie  
inférieure.

à 100 cm : même caractéristique ; plus taches rouges de plus en  
plus abondantes.

à 140 cm : Horizon tacheté ; argilo-sableuse à argileuse ; 60%  
d'éléments grossiers ; structure peu visible.

à 180 cm : Matériaux d'altération des schistes ; bariolés ; rouge  
vif et gris bleuâtre ; polyédrique moyenne.

Echantillons prélevés dans chaque horizon

YAPO 1 - 1

YAPO 1 - 2

YAPO 1 - 3

YAPO 1 - 4

YAPO 1 - 5

PROFIL SAKOTA 1 (PERRAUD)

SOL FAIBLEMENT FERRALLITIQUE HYDROMORPHE  
SUR ROCHE METAMORPHIQUE GRANITIQUE

Origine : Côte d'Ivoire.

Géomorphologie, Végétation : description non parvenues

Climat

Description morphologique

0 à 10 cm : Humifère ; gris ; sableux ; particulaire ; quelques gravillons.

à 40 cm : Beige ; sableuse ; particulaire friable ; quelques cailloux de quartz.

à 70 cm : Gravier et gravillons (70%); enrobement sableux.

à 120 cm : Argilo-sableuse ; rougeâtre à taches claires; polyédrique fine.

à 200 cm : Argile tachetée ; compact ; bariolée ; taches plus importantes.

à 300 cm : Horizon de passage à l'horizon C.

à plus de 350 cm : horizon d'altération de granite.

Echantillons prélevés :

SAKI-1 (0 à 10 cm)

SAKI-2 (20 à 30 cm)

SAKI-3 (100 à 110 cm)

SAKI-4 (150 à 160 cm)

SAKI-5 (220 à 240 cm)

SAKI-6 (250 à 300 cm)

PROFIL CIA - 4 (BOULET)

SOL FERRUGINEUX APPAUVRI A PSEUDOGLEY  
EN PROFONDEUR SUR GRANITE A BIOTITE ET AMPHIBOLE

Origine : Odienne (Côte d'Ivoire)

Géomorphologie : Entaille du thalweg

Végétation : savane arbustive

Climat  $\left\{ \begin{array}{l} T^{\circ} = 26^{\circ}4 \text{ C} \\ P = 1626 \text{ mm} \end{array} \right.$

Description morphologique

0 à 18 cm : Gris brun clair ; sableuse ; polyédrique peu développée.

à 40 cm : Brun clair ; débris pédoreliques indurés ocrés ; sablo-argileuse ; polyédrique moyenne.

à 88 cm : Pédorésiduel légèrement induré ; ocre avec taches claires de feldspaths friable ; sablo-argileuse ; polyédrique moyenne.

à 120 cm : Réseau induré avec pénétrations terreuses beiges.

plus de 220 cm : Induré ; ocre ; riche en feldspath ; revêtement argileux gris.

Echantillons prélevés

CIA4 - 1 (5 à 15 cm)

CIA4 - 2 (25 à 35 cm)

CIA4 - 3 (60 à 70 cm)

CIA4 - 4 (100 à 110 cm)

CIA4 - 5 (180 à 200 cm)

PROFIL OY 16 (BOULVERT)

SOL FERRALLITIQUE FORTEMENT DESATURE TYPIQUE,  
FAIBLEMENT APPAUVRI , SUR GRANITE A MUSCOVITE

Origine : 6°18 N - 18°52 E (R.C.A.)

Géomorphologie : Pente 1,5% ouest - 150 m du marigot.

Végétation : Savane arbustive.

Climat  $\left\{ \begin{array}{l} T^{\circ} = 25^{\circ}9 \text{ C} \\ P = 1410,5 \text{ mm} \end{array} \right.$

Description morphologique

0 à 12 cm : 5 YR 4/4 ; humifère ; argilo-sableuse ; nuciforme à grumeleuse.

à 29 cm : 2,5 YR 4/6 ; humifère ; argilo-sableuse ; polyédrique fine.

à 92 cm : 2,5 YR 4/6 ; argileuse ; polyédrique grossière.

à 260 cm : 2,5 YR 4/6 ; argileuse à éléments très fins ; tendance polyédrique faiblement développée.

à + de 360 cm : rouge vif ; rares gravillons ; argileuse.

Echantillons prélevés

OY16 - 1 (0 à 10 cm)

OY16 - 2 (15 à 25 cm)

OY16 - 3 (50 à 60 cm)

OY16 - 4 (150 à 180 cm)

OY16 - 5 (300 à 320 cm)

PROFIL VB 19 (BOULVERT)

SOL ROUGE FAIBLEMENT FERRALLITIQUE REMANIE, JAUNE  
SUR MICASCHISTE AMPHIBOLITIQUE.

Origine : 6°52 N - 18°34' (R.C.A.)

Géomorphologie : Replat près d'un escarpement cuirassé.

Végétation : Savane arbustive

Climat { T°C : 25 à 26°  
P : 1463 mm

Description morphologique

De 0 à 10 cm : Brun rouge foncé ; argilo-sableuse ; polyédrique  
émoussée  
à 21 cm : Rouge foncé ; argilo-sableuse ; polyédrique grossière.  
à 50 cm : Rouge foncé ; argileuse ; même structure.  
à 101 cm : Rouge foncé ; gravillon à remplissage argileux ; poly-  
édrique moyenne.  
à 203 cm : Rouge ; même texture ; débris de micaschiste ; même  
structure.  
à 290 cm : Rouge vif ; argileuse ; débris de micaschiste ; polyé-  
drique moyenne.  
à 400 cm : Rouge vif ; argilo-sableuse ; micaschiste ; structure  
peu développée.  
à + de 510 cm : Roche-mère altérée.

Echantillons prélevés

Un échantillon à chaque horizon :

VB 19 - 1	VB 19 - 4	VB 19 - 7
VB 19 - 2	VB 19 - 5	VB 19 - 8
VB 19 - 3	VB 19 - 6	



PROFIL RM 7 (MAIGNIEN)

SOL ROUGE FAIBLEMENT FERRALLITIQUE SUR GNEISS.

Origine : Ankaramena (Madagascar)

Géomorphologie : léger replat à pente 15% dominée par la colline avec éboulis rocheux .

Végétation : Prairie à Hyparrhénia aristida et Hétéropogon.

Climat { T°C :  
P : 900 mm

Description morphologique

0 à 10 cm : Brun rougeâtre ; humifère ; sablo-limoneuse ; quelques cailloux de quartz ; grumeleuse.

à 30/40 cm : Rouge brun clair ; argilo-sableuse ; prismatique grossière à nuciforme.

à 60/70 cm : Rouge ; argilo-sableuse ; polyédrique assez grossière.

à 200 cm : Rouge ; quelques arènes blancs ; argilo-sableuse ; polyédrique ; tassé.

plus 200 cm: Passage progressif et hétérogène à arène blanc grisâtre.

Echantillons prélevés

RM 7 - 1 (0 à 10 cm)

RM 7 - 2 (15 à 25 cm)

RM 7 - 3 (50 à 60 cm)

RM 7 - 4 (100 à 120 cm)

RM 7 - 5 (200 à 220 cm)

PROFIL RM 2 (MAIGNIEN)

SOL BRUN FERRALLITIQUE SUR BASALTE.

Origine : Ankaratra (Madagascar)

Géomorphologie : Doucement vallonnée avec pente de 5 à 10%

Végétation : dégradée, prairies et peuplement de mimosas.

Climat      { T°C : 15°6  
                  P : 1998 mm

Description morphologique

0 à 12 cm : Brun gris - humifère ; argileuse ; grumeleuse.

12 à 28/30 cm : Brun rouge grisâtre ; humifère ; limono-  
argileuse ; polyédrique grossière.

à 70/90 cm : Brun rouge ; argilo-limoneuse ; quelques débris de  
basalte ; nuciforme angulaire à surstructure prisma-  
tique.

à 130 cm : Brun ; argileuse ; graviers de basalte ; prismatique  
à finement cubique.

plus de 130 cm: basalte altéré ; remblaie argileux ; polyédrique fine.

Echantillons prélevés

RM 2 - 1 (0 à 10 cm)

RM 2 - 2 ( 15 à 20 cm)

RM 2 - 3 ( 40 à 60 cm)

RM 2 - 4 ( 100 à 120 cm)

RM 2 - 5 ( 140 à 160 cm)

PROFIL RM 12 (MAIGNIEN)

SOL FERRUGINEUX TROPICAL PEU LESSIVE A TENEUR CONSTANTE  
EN SESQUIOXYDES DE FER SUR GRES

Origine : Marérano (Madagascar)

Géomorphologie : Ravine d'érosion avec pente de 3%.

Végétation : Savane herbacée

Climat { T°C : 24 à 25°  
P : 600 mm

Description morphologique

De 0 à 20 cm : Brun rouge grisâtre; sablo-argileuse ; légèrement  
feuilletée.

à 45 cm : Roux ; un peu humifère ; sablo-argileuse ; nuciforme.

à 105 cm : Roux ; sableuse ; nuciforme ; pseudo-sable.

à 145 cm : Rouge ; taches diffuses grisâtres ; sableuse ; structure  
peu développée.

à plus 250 cm: Bariolé ; sableuse avec cailloutis de quartz ; faible-  
ment argileuse.

Echantillons prélevés

RM 12 - 1 (10 à 20 cm)

RM 12 - 2 (30 à 40 cm)

RM 12 - 3 (50 à 70 cm)

RM 12 - 4 (120 à 140 cm)

RM 12 - 5 (200 à 220 cm)

ECHANTILLONS	GRANULOMETRIE					PH	S	T	$\frac{S \times 100}{T}$	MINERALOGIE
	A	L.F.	L.G.	S.F.	S.G.					
RM 2-1	63,5	18,5	5,6	1,1	2,2	4,3	0,55	17,6	4	----
RM 2-2	65,0	18,5	5,3	1,2	1,9	4,5	0,55	16,4	4	K + Gi
RM 2-3	38,0	18,0	10,0	25,5	3,0	4,3	0,40	10,4	4	K + Gi
RM 2-4	50,0	27,0	12,4	4,3	4,6	4,4	0,40	7,2	6	K + Gi
RM 2-5	26,0	32,5	14,3	6,6	19,4	4,6	0,50	5,8	9	K + Gi
RM 7-1	11,5	20,5	10,5	25,4	27,5	5,8	4,35	8,75	50	K + un peu mH
RM 7-2	4,8	15,0	16,0	34,3	28,0	5,7	2,85	6,50	44	K + un peu mH
RM 7-3	12,0	19,0	14,0	22,7	30,3	5,5	2,90	3,60	81	K + un peu mH
RM 7-4	15,0	27,0	8,5	10,0	38,2	5,6	3,10	3,25	95	K + un peu mH
RM 7-5	12,5	14,0	5,5	9,5	57,3	6,3	2,40	2,50	96	K + mH + Trace I
RM 12-1	15,5	5,0	5,5	18,2	53,7	5,7	6,15	10,1	61	mH + K
RM 12-2	19,0	5,0	5,0	16,5	52,6	5,6	5,95	6,7	89	mH + K
RM 12-3	20,0	3,0	4,5	14,2	56,5	5,7	7,20	9,1	80	mH + K
RM 12-4	20,5	4,5	4,0	13,4	55,3	5,9	8,65	9,0	96	mH + K
RM 12-5	20,0	4,5	4,5	15,5	53,4	6,0	8,85	13,2	67	mH + K + un peu M
VB 19-1	24,0	9,5	4,1	26,3	31,4	6,4	8,67	14,0	62	K + mH + Trace I
VB 19-2	29,5	7,5	3,1	22,9	33,5	6,0	5,06	10,5	48	" " "
VB 19-3	47,0	5,5	3,1	16,4	25,5	5,3	3,61	8,0	45	" " "
VB 19-4	53,0	7,0	2,7	11,0	25,1	5,4	3,16	8,5	37	" " "
VB 19-5	33,0	8,5	4,3	15,0	38,3	5,3	-	-	-	" " "
VB 19-6	44,0	10,5	4,7	13,5	26,0	5,1	2,56	3,0	47	" " "
VB 19-7	28,0	15,0	8,5	18,0	29,6	4,7	1,76	5,5	40	" " "
VB 19-8	6,5	10,5	4,7	21,0	56,9	4,5	1,03	4,5	69	" " "
CIA 4-1	9,5	4,5	6,2	32,3	45,5	6,3	3,15	5,2	61	-----
CIA 4-2	27,5	7,0	6,5	17,8	38,6	5,1	0,66	5,2	13	K + Trace I
CIA 4-3	22,0	7,0	4,9	20,0	44,5	5,1	0,65	4,7	14	" "
CIA 4-4	17,5	7,0	4,4	17,8	51,9	4,9	0,45	5,0	9	" "
CIA 4-5	27,0	13,0	7,3	19,1	31,5	5,1	1,07	4,6	23	" "
OY 16-1	24,0	6,5	5,0	42,5	18,4	6,1	4,60	9,0	51	K + un peu Hé
OY 16-2	39,5	7,0	6,5	28,5	15,5	5,1	1,85	7,8	24	K + un peu Gi
OY 16-3	52,0	1,5	3,5	26,5	14,1	4,8	0,58	7,2	8	K + un peu Gi
OY 16-4	49,5	5,5	4,0	25,5	13,1	4,9	0,24	5,5	4	K + un peu Gi
OY 16-5	50,0	7,0	6,5	21,5	12,7	5,0	0,57	5,3	11	K + un peu Gi
YAPOI-1	19,0	7,5	16,5	30,0	21,2	4,1	1,67	11,8	14	K + Trace I
YAPOI-2	26,0	6,5	19,5	21,0	24,3	4,1	0,48	7,4	7	" "
YAPOI-3	41,0	8,0	10,0	13,5	24,7	4,3	0,36	7,3	5	" "
YAPOI-4	46,5	13,5	10,5	12,0	14,6	4,6	0,60	6,5	9	" "
YAPOI-5	38,5	29,5	13,5	10,5	6,0	4,5	0,76	6,5	12	" "
SAK 1-1	11,0	8,5	12,5	29,0	34,3	6,3	8,15	10,2	80	K + un peu I
SAK 1-2	11,5	8,5	11,0	34,0	33,4	5,0	1,84	4,0	47	K + un peu I
SAK 1-3	47,5	9,0	9,0	14,0	18,4	4,7	2,30	7,1	30	K + un peu I
SAK 1-4	52,0	10,5	7,0	15,0	13,3	4,4	1,46	7,1	21	K + un peu I
SAK 1-5	29,0	17,5	10,5	18,5	23,1	4,2	0,87	4,8	18	K + un peu I
SAK 1-6	25,0	19,0	11,5	16,0	27,2	4,0	0,49	4,8	10	K + un peu I

TABLEAU I: Résultats d'analyse des échantillons: ( K=kaolinite; M=montmorillonite; mH=métahalloysite; Gi=gibbsite; I=illite ) .

TROISIEME PARTIE

RESULTATS

---

### CHAPITRE 3

---

#### DIFFERENTES FORMES DES CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS LES ECHANTILLONS.

##### I. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX CRISTALLISES.

Avant de passer aux résultats, il est intéressant de comparer les diagrammes donnés par l'extraction classique avec ceux de la méthode adoptée (par centrifugation).

La méthode classique consiste à détruire la matière organique par de l'eau oxygénée, puis à laver l'échantillon à l'acide chlorhydrique 1 % pour obtenir une argile H, avant l'extraction par siphonnage. Or, dans la méthode par centrifugation on a essayé de faire intervenir le moins possible de traitement (surtout éviter le lavage par l'acide chlorhydrique dilué).

Les diagrammes de diffraction aux rayons X ne sont pas utilisés pour comparer l'efficacité des deux méthodes d'extraction des constituants inférieurs à deux microns. Ils ne sont pas assez sensibles. Les minéraux en faibles quantités peuvent être cachés par d'autres produits en abondance dans le milieu, surtout des produits amorphes. Pour la diffraction des rayons X, la méthode d'extraction par centrifugation présente de sérieux inconvénients, du fait qu'elle extrait et garde intacts les produits amorphes. Pour passer à la diffraction, les échantillons extraits par ce procédé doivent être lavés abondamment à l'acide chlorhydrique 1 %, pour éliminer le plus possible les produits amorphes.

La technique de détermination par l'analyse thermique différentielle est plus adéquate pour la comparaison de l'efficacité de ces deux méthodes d'extraction. Tous les minéraux présentent un diagramme (même les produits amorphes). Le seul inconvénient est que certains pics ne sont pas

toujours très lisibles, en raison des interactions possibles entre les différents constituants. Pour ces derniers cas, la détermination aux rayons X est utilisée comme complément.

La comparaison des échantillons extraits suivant les deux méthodes ci-dessus, montre qu'il y a une différence observable. Par exemple sur quatre échantillons OY 16-4, RM 2-3, SAK1-4 et YAPD1-1), on peut faire trois remarques suivant :

premièrement le lavage à l'acide chlorhydrique dilué des échantillons, enlève une grande partie de produits amorphes. La comparaison des diagrammes de RM 3 et OY 16-4 montre une disparition de l'inflection du pic endothermique vers 150 à 200° C pour des échantillons soumis au lavage acide (Figure 6),

deuxièmement l'acide chlorhydrique 1 % agit également sur certains produits cristallisés, surtout ceux présentant des pics endothermique vers 300 à 400° C : c'est le cas de la gibbsite notamment. C'est ainsi que les échantillons RM 2-3 et OY 16-4 donnent un pic de la gibbsite moins important pour les échantillons traités à l'acide chlorhydrique, alors que celui de la kaolinite (vers 560° C) semble plutôt amélioré (Figure 6),

troisièmement, certains échantillons extraits par la méthode de centrifugation (surtout les horizons humifères) présentent des perturbations sur le diagramme. Elles sont dues à des artéfacts, notamment les oxalates formés lors de l'attaque de la matière organique par de l'eau oxygénée en milieu ammoniacal. Ces produits artificiels présentent des pics endothermiques entre 200 à 400° C ; ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique dilué.

L'analyse aux rayons X et l'analyse thermique différentielle donnent les résultats suivants :

on remarque d'abord une présence quasi permanente de la kaolinite dans tous les profils. Elle peut être accompagnée d'autres minéraux, notamment les illites, le métachalloysite, la gibbsite et parfois la montmorillonite. Et suivant la répartition de ces minéraux d'importance secondaire, on peut diviser les profils en trois groupes.

Le Groupe 1 comprend des profils présentant presque exclusivement de la kaolinite accompagnée de la gibbsite. C'est le cas des profils RM 2 et OY 16. La présence de la gibbsite est plus importante dans RM 2 que dans OY 16. On peut remarquer que dans la comparaison ci-dessus (entre les deux

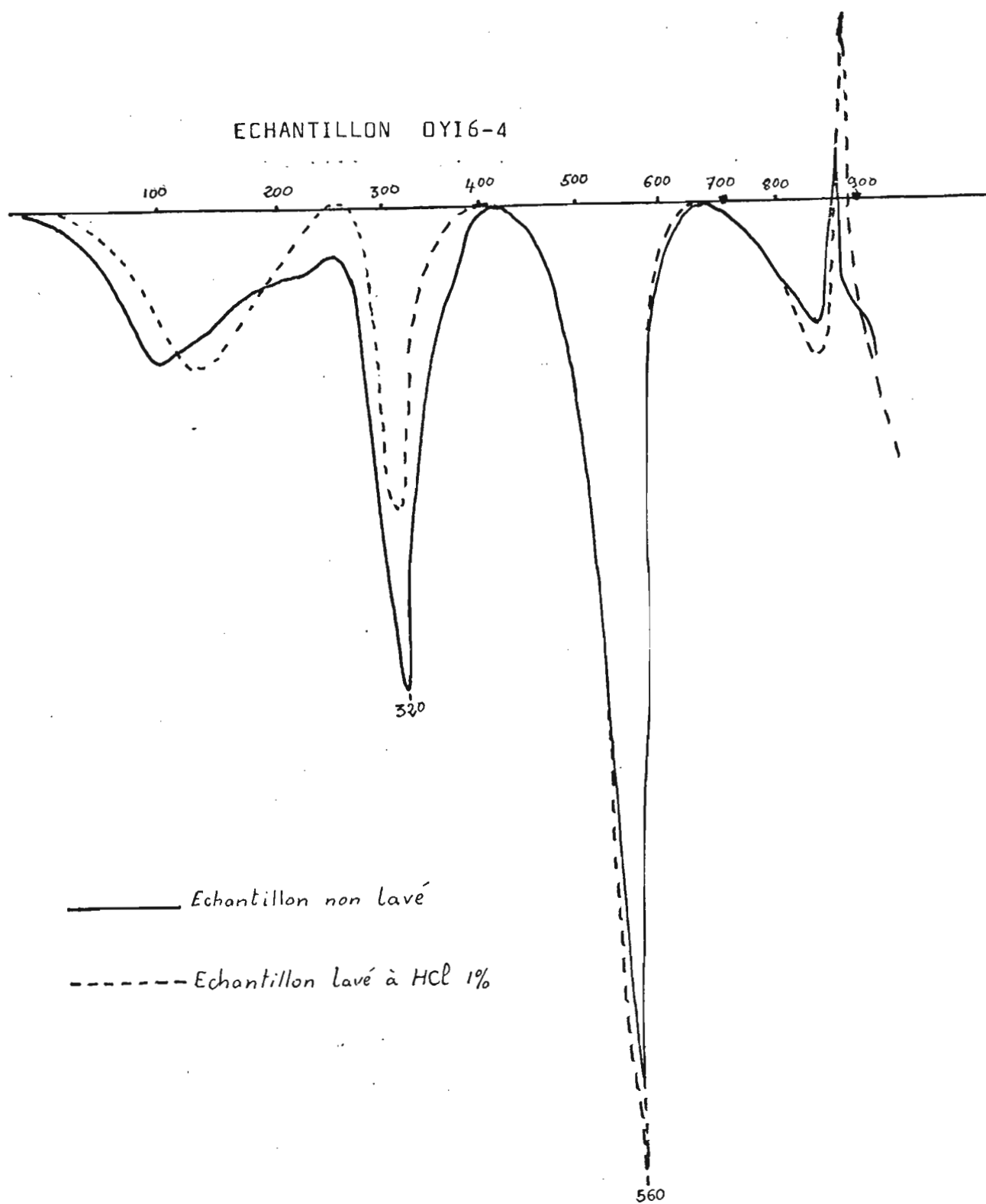


FIGURE 6a : Comparaison de la qualité des minéraux de la fraction argileuse suivant les méthodes d'extraction.



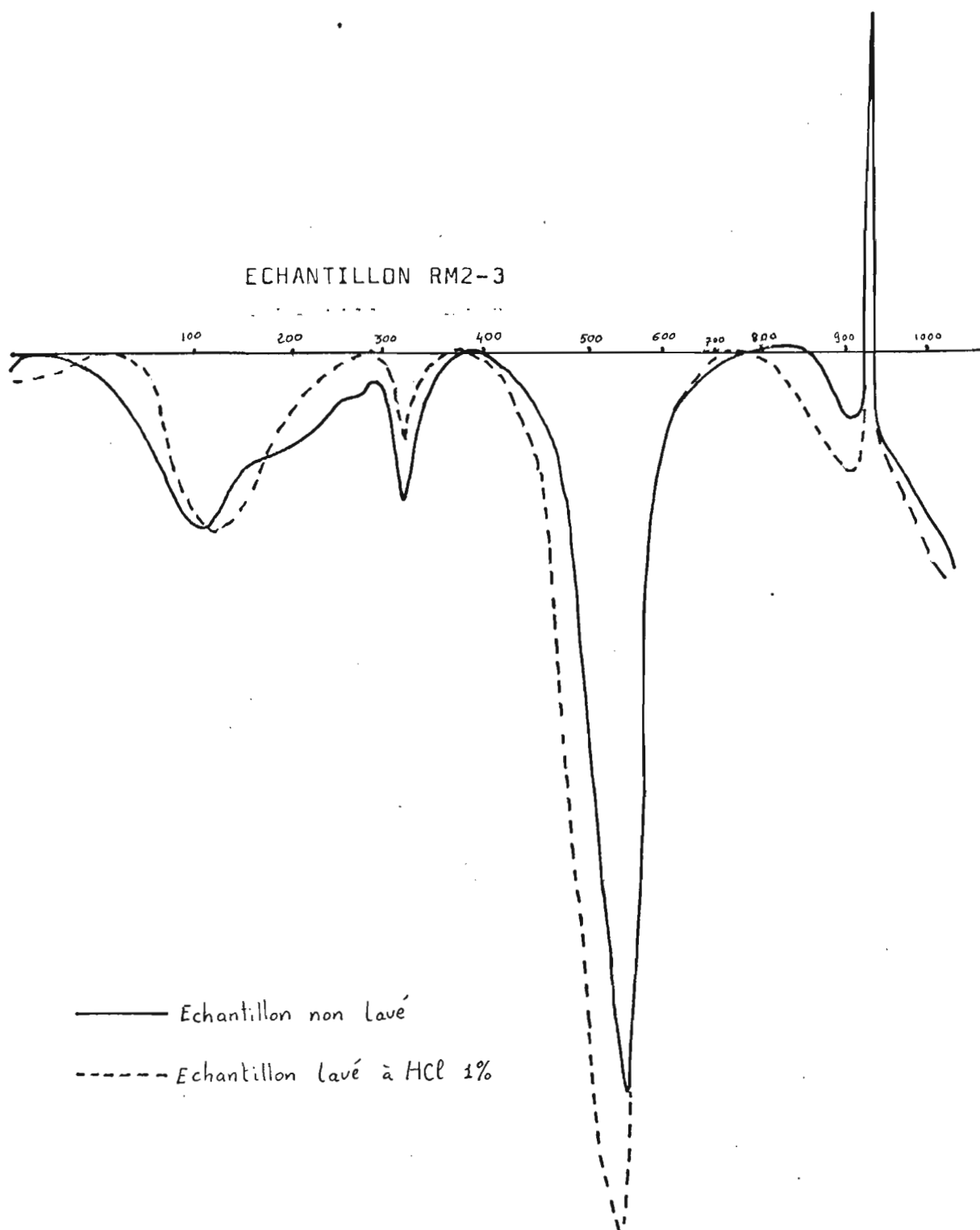


FIGURE 6b ; Comparaison de la qualité des minéraux de la fraction argileuse suivant les méthodes d'extraction .

méthodes d'extraction), l'acide chlorhydrique 1 % dissout sérieusement la gibbsite, étant donné que le pic endothermique à 320° C a diminué lors du lavage acide, alors que le pic à 560° C correspondant à la kaolinite augmente. Le gibbsite des échantillons de RM 2 semble plus sensible à l'attaque acide que celle des échantillons de OY 16.

Le Groupe 2 comprend des profils présentant de la kaolinite accompagnée discrètement d'argiles micacées probablement des illites (l'analyse triacide semble confirmer cette hypothèse, vu que le taux de potassium est dans l'ensemble nettement plus important que celui du calcium et magnésium réunis). Les profils appartenant à ce groupe sont CIA 4, SAK 1 et YAPO 1. Le profil peut être divisé en trois parties : les horizons A humifères, les horizons moyens non hydromorphes et les horizons profonds confinés. L'évolution des illites dans ces différents horizons se présente de la façon suivante. En bas du profil elles tendent à s'ouvrir, notamment pour le profil YAPO 1. Dans les horizons moyens, les illites se manifestent plus discrètement. Et dans les horizons de surface les illites font place à des minéraux plus riches en silice.

Le Groupe 3 comprend les autres profils : VB 19, RM 7 et RM 12. Dans les profils de ce groupe, c'est la métahalloysite qui accompagne la kaolinite, avec également un peu d'illite. La tendance de l'évolution des illites est à peu près la même que dans le groupe 2.

## II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES.

Les résultats de détermination des produits alumineux amorphes sont consignés dans le tableau 2. Ils sont tirés des courbes cumulatives des extractions successives à l'acide chlorhydrique (4 N). La plupart des échantillons présente un palier bien net, sauf pour les échantillons du profil RM 2 qui montrent une libération progressive d'aluminium dans toutes les fractions (Figure 7).

Tous les échantillons accusent donc la présence de produits alumineux amorphes avec des valeurs plus ou moins importantes. Les profils ayant des produits alumineux amorphes par ordre d'importance croissante sont :

- SAK 1 avec des valeurs comprises entre 0,05 à 0,11 %.
- YAPO 1 et RM 12 avec des valeurs entre 0,10 à 0,15 %.
- CIA 4 avec des valeurs entre 0,09 à 0,19 %.
- RM 7 avec des valeurs entre 0,07 à 0,22 %.
- VB 19 et OY 16 avec des valeurs entre 0,06 à 0,33 %.
- RM 2 avec des valeurs entre 0,14 à 2,74 %.

Il faut remarquer que ces valeurs comprennent également l'aluminium échangeable. On n'a pas fait la soustraction parce qu'on verra que la valeur de ce dernier exprimé en pour cent de l'échantillon est négligeable par rapport à celle des produits amorphes.

Si on veut comparer l'ordre des profils établis ci-dessus suivant l'importance des valeurs des produits amorphes avec les trois groupes de profils classés suivant la nature minéralogique, on constate qu'il y a une certaine analogie.

En effet les profils présentant une teneur très faible en produits alumineux amorphes (comme SAK 1, YAPO 1 et CIA 4), appartiennent au groupe 2, c'est-à-dire à ceux dont la composition minéralogique des fractions inférieures à deux microns est essentiellement de la kaolinite accompagnée discrètement d'illites.

Par contre, les profils accusant la présence de métahalloysite à côté de la kaolinite accompagnées ou non d'un peu d'illite, montrent une teneur en produits alumineux amorphes, un peu plus forte que précédemment, bien que restant encore relativement faible. C'est le cas des profils VB 19, RM 12 du groupe 3.

Pour les profils du groupe 1, c'est-à-dire contenant de la gibbsite à côté de la kaolinite, la teneur en produits alumineux amorphes est la plus importante, notamment les échantillons du profil RM 2. On peut penser que l'hydroxyde est sous forme cristallisée et amorphe.

Il y a cependant deux exceptions parmi les huit profils étudiés. Le profil OY 16 appartenant au groupe 1 présente des valeurs ou produits alumineux amorphes nettement moins élevées que celles du profil RM 2. Elles se rapprochent plutôt des valeurs intermédiaires. Et le profil RM 12, appartenant au groupe 3, se range plutôt dans les profils aux teneurs les plus faibles en produits alumineux amorphes.

Echantillons	Argile en %	Al amorphe % échant.	Al amorphe % argile	Min.Second.dissous totaux		
				Si O <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CIA4-2	27	0,19	0,70	—	—	—
CIA4-4	17	0,16	0,61	0,15	0,16	1,58
CIA4-5	27	0,09	0,33	0,24	0,19	2,14
VB 19-1	24	0,26	1,08	—	—	—
VB 19-2	29	0,29	0,98	—	—	—
VB 19-3	47	0,06	0,27	0,23	0,26	1,50
VB 19-7	28	0,26	0,93	0,08	0,05	2,46
RM 2-3	38	2,74	7,22	0,50	1,62	0,51
RM 2-4	50	1,55	3,10	0,46	1,22	0,65
RM 2-5	26	0,14	0,53	0,29	0,78	0,68
RM 7-2	4	0,22	5,50	0,13	0,18	1,22
RM 7-4	15	0,07	0,50	0,18	0,11	2,72
RM 12-2	19	0,13	0,68	0,25	0,11	3,76
RM 12-5	20	0,07	0,37	0,25	0,07	6,09
OY 16-2	39	0,24	0,63	—	—	—
OY 16-3	52	0,33	0,63	0,48	0,21	3,91
OY 16-4	49	0,17	0,33	0,29	0,23	2,12
OY 16-5	50	0,13	0,26	1,08	0,20	9,21
SAK 1-2	11,5	0,05	0,43	—	—	—
SAK 1-3	47,5	0,08	0,17	0,42	0,04	>10
SAK 1-4	52	0,11	0,21	0,45	0,04	>10
SAK 1-5	29	0,05	0,19	0,98	0,04	>10
SAK 1-6	25	0,05	0,22	0,88	0,01	>10
YAPO 1-1	19	0,10	0,52	0,98	0,10	>10
YAPO 1-2	26	0,15	0,58	0,37	0,05	>10
YAPO 1-3	41	0,10	0,25	1,04	0,15	>10
YAPO 1-4	46,5	0,10	0,26	1,05	0,09	>10
YAPO 1-5	38,5	0,07	0,19	0,99	0,08	>10

Tableau 2 : Aluminium amorphe dans les profils

Si on prend les valeurs des produits alumineux amorphes exprimées en pour cent d'argile (Tableau 2), on peut tirer trois remarques suivantes :

- Premièrement, c'est dans les échantillons de surface, et ceci est vrai pour tous les profils, que les teneurs sont les plus élevées. Cette remarque ne peut se faire si on ne prend que des valeurs exprimées en pour cent de sol.

- Deuxièmement, la présence de la gibbsite n'implique pas nécessairement un contenu élevé de produits amorphes alumineux, puisque cela n'est vrai que pour le profil RM 2 et non pour celui de OY 16. Ce dernier a même des valeurs inférieures à celles de CIA 4 et de VB 19 qui n'ont pas de gibbsite dans les horizons.

- Troisièmement, l'essai de groupement suivant l'importance de la teneur en produits alumineux amorphes, reste toujours valable.

Pour s'assurer que les courbes cumulatives de produits alumineux amorphes (extraits par l'acide chlorhydrique 4 N) séparent bien ces derniers des produits cristallisés, on dose sur les mêmes solutions d'extraction, la teneur en silice dont les valeurs sont enregistrées dans le tableau 2 et représentées par les courbes cumulatives de la figure 8. Les courbes ne donnent que des droites dont la plupart passent par l'origine ; cela veut dire qu'il s'agit de la dissolution des minéraux cristallisés et que celle-ci est faible et constante dans chaque fraction d'extraction. Donc la partie droite de la courbe cumulative de produits alumineux amorphes, correspond bien à l'aluminium des produits cristallisés. Et les produits alumineux amorphes sont surtout sous forme d'hydroxydes.

En comparant la somme d'aluminium extrait correspondant à la dissolution des minéraux cristallisés, avec la somme de la silice extraite en même temps, on constate que les échantillons des horizons profonds cèdent relativement plus de silice par rapport à l'alumine que les horizons moyens et de surface.

### III. L'ALUMINIUM ECHANGÉABLE.

Pour l'étude de l'aluminium sous forme échangeable, la bibliographie a fourni deux méthodes principales qui ont été essayées en vue de choisir la meilleure. La méthode par percolation sur colonne et celle par centrifugation de SKEEN et SUMNER (1965).

C'est pourquoi dans ce chapitre, il y a une partie importante, consacrée à la comparaison des méthodes d'extraction d'aluminium échangeable.

Avant d'entamer la suite du sujet, nous tenons à préciser que les valeurs des essais indiqués par la suite sont comparées avec des essais sur plus de 70 échantillons et qu'à la fin de ce chapitre, les valeurs d'aluminium échangeable données dans les tableaux 4 et 6, représentent la moyenne des résultats mesurés dans toutes les expériences réalisées au cours de ce travail.

## 1. Fidélité des méthodes d'extraction.

### 1.1. Méthode de percolation sur colonne.

Les valeurs sont exprimées en milliéquivalents pour 100 g de sol. Les essais sont faits sur quatre échantillons : OY 16-3, SAK1 -3, SAK1-4 et YAP01-4. Les extractions sont réalisées avec la solution de chlorure de potassium normal, non tamponnée. Chaque échantillon est soumis à quatre répétitions et les résultats sont groupés dans le tableau 3.

Les erreurs sont donc en général très élevées. Elles sont dues surtout à des circulations préférentielles des liquides d'extraction le long de la colonne. En effet lors de l'addition de la solution saline, celle-ci en descendant le long de la colonne emprisonne des poches d'air qui constituent ainsi des zones de faible contact du sol avec la solution, d'où un échange incomplet. Pour bien faire, il faudrait éliminer ces poches, ce qui est très difficile pour la plupart des échantillons.

En plus de cet inconvénient technique, il y a également le problème de temps. En effet, pour aboutir à chaque résultat, il fallait pour un échantillon donné, 50 fractions de 10 ml, en raison de 15 doses toutes les 3 heures.

C'est donc une méthode trop délicate et trop longue pour des manipulations de série.

### 1.2. Méthode de centrifugation ou de SKIEN et SUMNER.

La précision de cette méthode résulte surtout du mode d'agitation lors du contact entre l'échantillon et la solution saline. En effet, les premiers essais sont faits par agitation manuelle à la baguette en verre. Très vite, on s'aperçoit que le respect du temps d'agitation est très

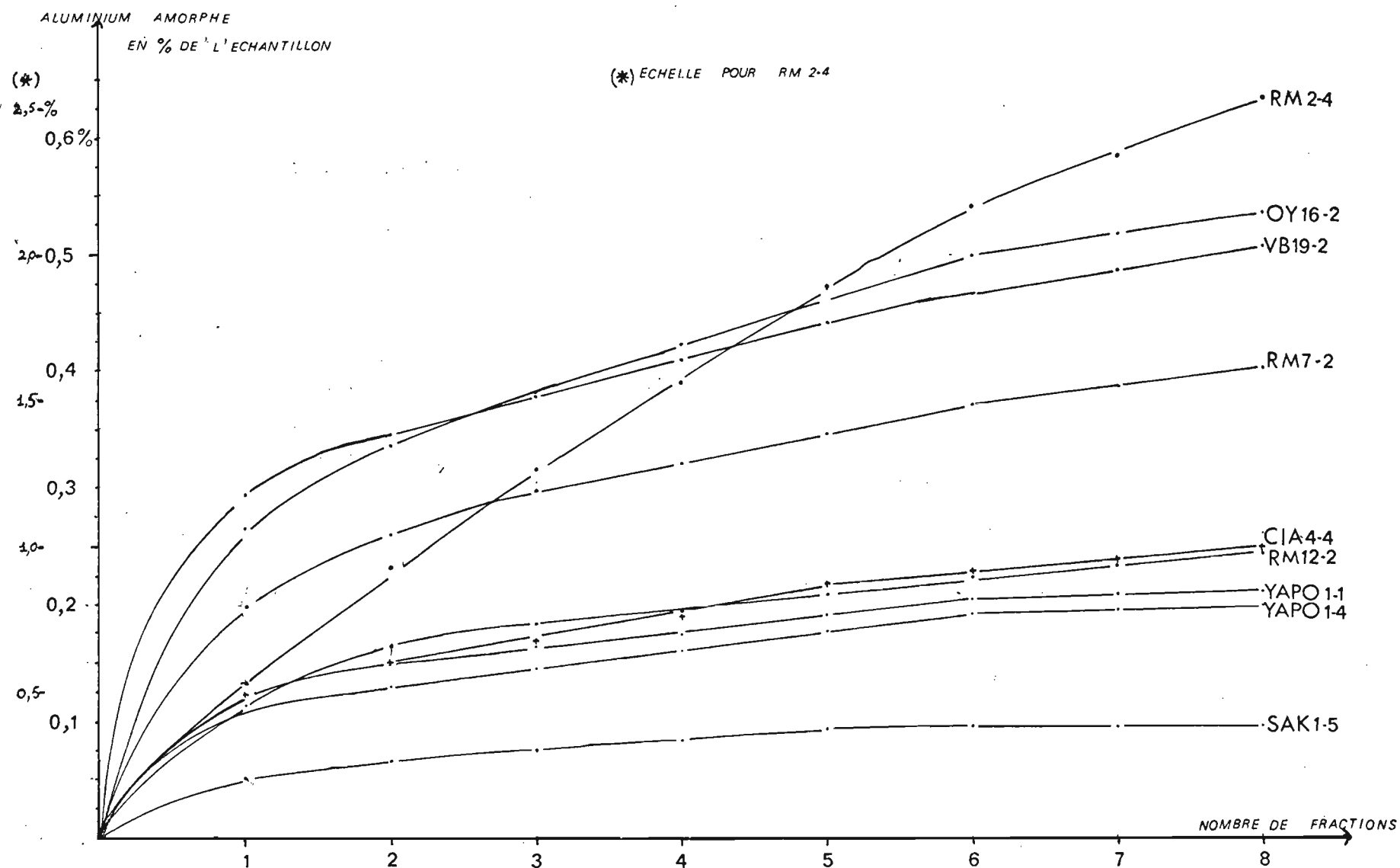
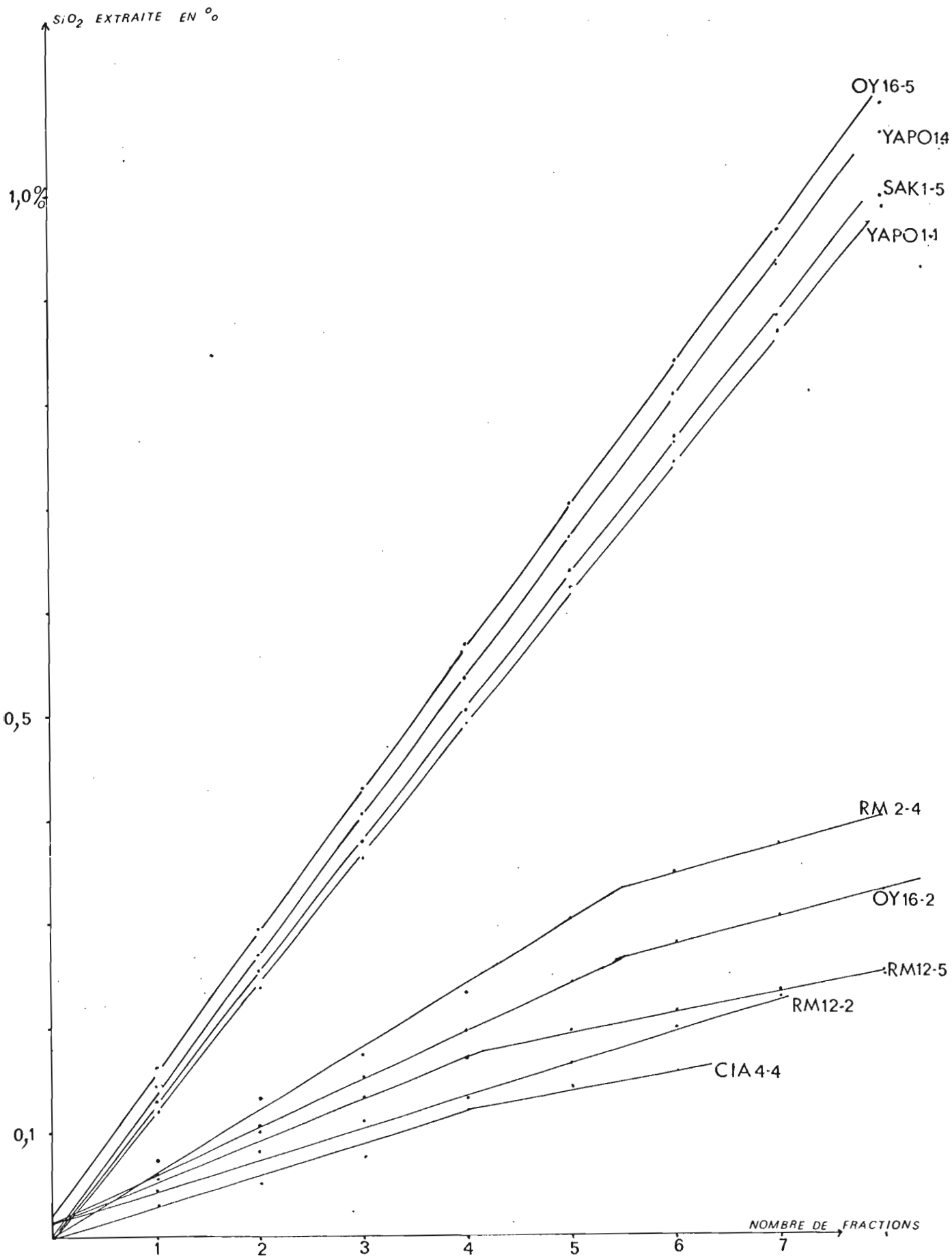


FIGURE 7. Courbes cumulatives des constituants alumineux amorphes de quelques échantillons.



**FIGURE 8 :** Courbes cumulatives de la silice dans les extractions amorphes à l'acide chlorhydrique concentré.



difficile pour des échantillons très argileux, surtout après chaque centrifugation où le culot adhère fortement au fond des tubes de centrifugeuse.

Alors, on s'est tourné vers l'agitation mécanique à mouvement horizontal, pendant 5 minutes. Mais là aussi les culots résistent à la dispersion et les erreurs sont encore assez élevées.

Finalement, l'agitation au "mixer-automatique" spécialement conçu pour les tubes nous donne satisfaction. On a pu ainsi respecter le temps d'agitation d'une minute sur tous les échantillons. Les valeurs ainsi sont enregistrées dans le tableau 3.

Les résultats sont assez bien groupés. Les erreurs relatives tournent autour de 2 % ce qui peut constituer une précision convenable.

### 1.3. Méthode d'extraction à volume constant.

On a vu que les fractions de la méthode par colonne sont de 10 ml et celles par centrifugation est de 50 ml.

Sur les courbes cumulatives, on a constaté que la valeur d'aluminium échangeable correspond à peu près à la quizième fraction pour la première méthode et à la troisième pour la seconde, soit sur un volume de la solution de percolation d'environ 150 ml.

En effet, en relevant les effectifs des échantillons présentant la valeur d'aluminium échangeable à la Nième fraction, on obtient les chiffres suivants.

Pour la méthode sur colonne, sur 68 essais, la valeur de l'aluminium échangeable se trouvant comprise entre la dixième et la vingtième fraction, correspond à 80 % des effectifs ; 66 % des échantillons présentent la valeur d'aluminium échangeable entre la douzième et la dix-huitième fraction (Figure 9a).

Pour la méthode par centrifugation, la moitié des effectifs correspond exactement à la troisième extraction. L'autre moitié se répartit de manière homogène de part et d'autre de la troisième fraction (Figure 9b).

C'est à la suite de ces deux constatations qu'on a pensé à faire un essai avec la méthode d'extraction à volume constant. Le liquide a percolé est fixé à 150 ml, pendant une durée de 3 heures environ.

Les résultats sont groupés dans le tableau 3. On voit donc que les erreurs relatives sont dans l'ensemble satisfaisantes, mais pour que la reproduction soit fidèle, il faut que le mode opératoire soit respecté scrupuleusement dans tous ses détails.

## 2. Comparaison des valeurs d'aluminium échangeable des différentes méthodes.

Les valeurs consignées dans le tableau 4 sont les moyennes des valeurs d'aluminium échangeable de plusieurs essais qu'on avait eu l'occasion de mesurer. Le nombre de répétitions varie de quatre à huit.

La première remarque qu'on peut faire, c'est que les valeurs d'aluminium échangeable obtenues par la méthode de percolation sur colonne, sont, dans l'ensemble, inférieures à celles données par les deux autres méthodes qui, en règle générale, sont très voisines. Dans de rares cas seulement les trois valeurs sont analogues. Le mauvais contact de la solution et du sol et la formation des poches d'air dans l'échantillon, comme nous l'avons indiqué précédemment, semblent pouvoir expliquer les différences observées.

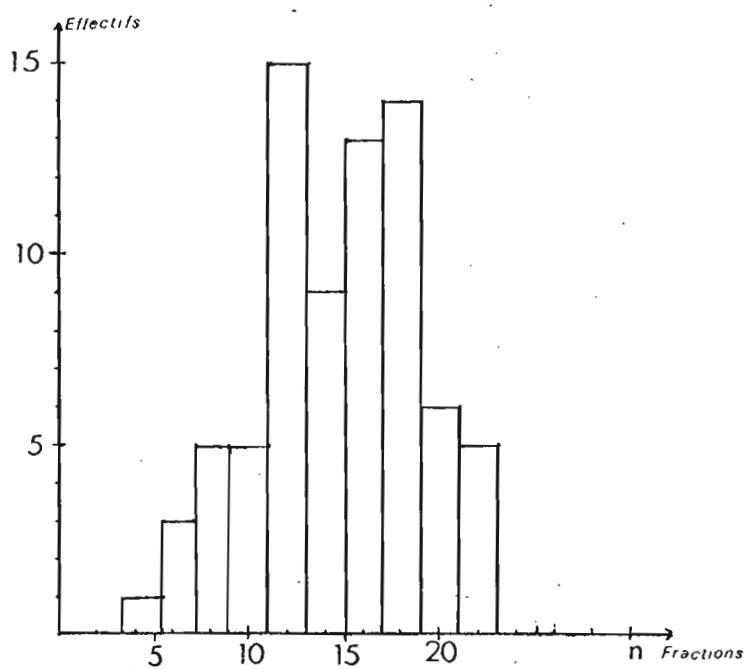
Les valeurs données par les méthodes de centrifugation et de percolation à volume constant, sont assez proches l'une de l'autre, bien que celles de la deuxième technique soient légèrement plus élevées. Cela peut être dû à la différence de temps de contact liquide-sol entre les deux procédés. En effet, comme on a vu au début de ce paragraphe, les valeurs données par la méthode SKEEN et SUMNER, correspondent à l'accumulation d'extraction jusqu'à la troisième ou à la quatrième fraction ; ce qui fait au point de vue temps de manipulation de 1 h 30 à 2 heures. Tandis qu'avec la méthode à volume constant, le temps minimum de percolation est de 3 heures, d'où une libération possible en sus d'aluminium difficilement échangeable.

Il semble donc logique, de ramener le temps de percolation à volume constant de 3 heures à 2 heures, mais pour certains sols argileux, il est très difficile de faire passer 150 ml de solution saline à travers le filtre pendant 2 heures. C'est pourquoi, dans le souci d'avoir des valeurs reproductibles et comparables pour tous les échantillons, on a gardé le temps de percolation pendant 3 heures.

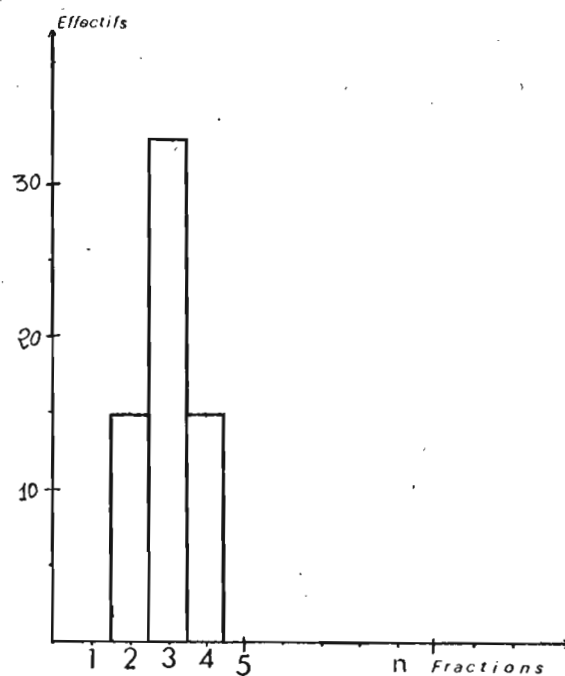
Pour la précision des mesures, on voit donc que la méthode de SKEEN et SUMNER est la plus adéquate, mais on a choisi pour la suite des

ECHANTILLONS	OY16-3	SAK1-3	SAK1-4	YAPO1-4	METHODE  SUR  COLONNE
Répétition 1	0,47	0,49	1,43	1,79	
R " 2	0,45	0,46	1,19	1,63	
R " 3	0,49	0,55	1,44	1,88	
R " 4	0,47	0,62	1,56	1,93	
Moyennes	<u>0,47</u>	<u>0,53</u>	<u>1,40</u>	<u>1,81</u>	
Erreur Relative (%)	2,4	10,2	5,6	5,4	
ECHANTILLONS	OY16-3	SAK1-3	SAK1-4	YAPO1-4	METHODE  PAR  CENTRIFUGATION
Répétition 1	1,10	0,54	1,35	2,25	
R " 2	1,13	0,58	1,33	2,23	
R " 3	1,11	0,55	1,32	2,22	
R " 4	1,03	0,51	1,32	2,19	
Moyennes	<u>1,09</u>	<u>0,54</u>	<u>1,33</u>	<u>2,22</u>	
Erreur Relative (%)	2,9	3,1	1,3	0,9	
ECHANTILLONS	OY16-3	SAK1-3	SAK1-4	YAPO1-4	METHODE  A  VOLUME  CONSTANT
Répétition 1	1,29	0,70	1,65	2,05	
R " 2	1,29	0,72	1,62	2,04	
R " 3	1,26	0,72	1,62	2,07	
R " 4	1,20	0,72	1,62	2,02	
Moyennes	<u>1,26</u>	<u>0,72</u>	<u>1,63</u>	<u>2,05</u>	
Erreur Relative (%)	2,4	0,7	0,5	0,7	

**Tableau 3** Fidélité des méthodes d'extraction d'Al échangeable



(a) Méthode sur colonne



(b) Méthode par centrifugation

**FIGURE 9** : Répartition des échantillons ayant l'Al échangeable au n<sup>ème</sup> fraction de l'extraction

ECHANTILLONS \ METHODES	METHODES		
	COLONNE	CENTRIFUGATION	VOLUME CONSTANT
OY 16 - 3	0,47	1,09	1,26
SAK 1 - 3	0,53	0,54	0,72
SAK 1 - 4	1,41	1,33	1,63
YAPO 1-4	1,81	2,22	2,05

**Tableau 4** : Aluminium échangeable donné par différentes méthodes d'extraction  
en mg 100gr

travaux la méthode à volume constant en raison de sa maniabilité dans les déterminations en série.

### 3. Aluminium échangeable et pH de la solution d'extraction.

La solution normale de chlorure de potassium d'extraction est amené au pH voulu par addition d'acide chlorhydrique dilué. Le pH varie de 6,5 à 3. La diminution du pH est de 0,5 unités environ pour chaque solution. Les solutions ne sont pas tamponnées.

Les valeurs mesurées sont :

- pH de la solution d'extraction,
- pH du filtrat,
- Aluminium contenu dans le filtrat exprimé en mg/100 g d'échantillon.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5 et traduits par les courbes de la figure 10.

On voit que l'aluminium extrait augmente progressivement mais très légèrement quand on diminue le pH de la solution saline de 6,5 jusqu'à 4,5 environ. Mais lorsque ce pH diminue au-delà de 4,5, l'aluminium extrait augmente brusquement.

Cette constatation rejoint les observations faites par de très nombreux auteurs qui ont testé l'extraction de l'aluminium par des solutions salines à différents pH (Mc LEAN et al., 1969, 1958 ; PRATT et BAIR, 1961 ; SEGALIN et LEAL SILVA, 1969 ; HUSSEIN, 1970 etc...). L'augmentation de l'extraction de l'aluminium pour des pH de la solution saline inférieurs à 4,5 est plus ou moins rapide selon l'importance de la teneur en aluminium des produits amorphes et également suivant la présence ou l'absence de gibbsite dans les échantillons. C'est ainsi que les échantillons des profils SAK 1 et YAPO 1 présentent une pente d'augmentation plus faible que ceux des profils OY 16 et RM 2.

Cet essai <sup>nous</sup> permet donc d'estimer la variation de l'aluminium extrait suivant le pH de la solution de chlorure de potassium d'extraction. La différence moyenne des valeurs d'aluminium extrait entre pH 4,5 et 6,5 est de 5,3 % de la valeur de pH 4,5. L'erreur n'est donc pas considérable entre ces deux pH de la solution d'extraction. On a donc décidé d'adopter par commodité pour la suite de l'opération, la solution de chlorure de

potassium normal non tamponnée ; c'est une méthode qui assure une très bonne reproductibilité.

#### 4. Comparaison entre les dosages par colorimétrie et par titrimétrie.

Les solutions utilisées pour ces dosages sont des extractions d'aluminium par une solution de chlorure de potassium normal, non tamponnée, en suivant la méthode de percolation à volume constant.

Avant de doser l'aluminium dans les solutions d'extraction à volume constant des échantillons, on a fait un essai de dosage titrimétrique sur des solutions témoins où la teneur en aluminium est connue. Il y a deux témoins :

- Solution témoin A où il y a 50 ml d'eau plus 0,05 mé d'aluminium prélevé dans une solution mère en milieu chlorhydrique à 1 %.
- Solution témoin B où il y a 50 ml d'eau plus 0,10 mé d'aluminium.

La titration à la potasse N/20, au dosigraphe donne des courbes idéales comme indique la figure 11. En mesurant les paliers KI et IJ, on a les valeurs suivantes :

	KOH (N/20) ajoutée en ml	
	Palier KI ( $H^+$ )	Palier IJ ( $Al^{+++}$ )
Témoin A	1,45	1,00
Témoin B	2,80	2,04

Soit en milliéquivalents à ions  $OH^-$

- pour témoin A de 0,072 mé pour le palier KI correspondant à la quantité de  $OH^-$  nécessaire pour neutraliser les ions  $H^+$  existant dans la solution; et de 0,050 mé pour le palier IJ correspondant à la neutralisation des ions  $Al^{+++}$  ;

- pour le témoin B, on a respectivement 0,140 mé pour le palier KI et 0,102 mé pour le palier IJ.

On retrouve donc les quantités d'aluminium ajoutées au départ.

On remarque ainsi que la mesure des quantités d'ions  $OH^-$  nécessaires pour neutraliser les ions  $H^+$  dans la solution, montre que la valeur du témoin B est le double de celle du témoin A, ce qui prouve bien que le palier KI représente bien la phase de neutralisation des ions  $H^+$ .

ECHANTILLONS		RM 2-2		RM 2-3		OY 16-2		OY 16-4		SAK 1-3		SAK 1-5		SAK 1-6		YAPO 1-6	
Solutions du Filtrat	Solutions d'Extraction KCl (N)	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH	Al <sup>+++</sup> <sub>mé</sub> extrait	pH
pH	3,15	3,27	4,32	1,68	4,58	1,05	4,40	1,48	4,09	0,80	3,35	1,74	3,18	1,96	3,20	2,52	3,70
pH	3,65	2,19	4,60	1,33	4,68	0,64	4,80	1,09	4,42	0,72	3,85	1,69	3,60	1,83	3,60	2,32	4,04
pH	4,10	1,86	4,77	1,21	4,70	0,61	4,87	0,94	4,50	0,67	4,17	1,62	3,90	1,75	3,83	2,10	4,50
pH	4,50	1,75	4,80	1,18	4,70	0,52	4,90	0,73	4,60	0,64	4,30	1,60	3,98	1,72	3,98	2,04	4,43
pH	4,65	—	—	1,15	4,65	0,54	4,90	—	—	0,64	4,32	1,59	4,10	—	—	2,06	4,52
pH	4,82	1,68	4,82	—	—	—	—	0,84	4,70	—	—	—	—	1,71	3,91	—	—
pH	5,10	1,69	4,82	—	—	—	—	0,84	4,72	—	—	—	—	1,72	4,04	—	—
pH	5,30	—	—	1,15	4,58	0,52	4,90	—	—	0,63	4,22	1,58	4,10	—	—	2,04	4,60
pH	5,80	1,62	4,87	1,12	4,70	0,49	4,90	0,84	4,52	0,62	4,40	1,57	4,20	1,68	4,02	1,99	4,32
pH	6,00	1,62	4,82	—	—	—	—	0,82	4,83	—	—	—	—	1,68	4,20	—	—
pH	6,10	1,57	4,86	—	—	—	—	0,81	4,41	—	—	—	—	1,65	4,11	—	—
pH	6,20	1,60	4,80	—	—	—	—	0,80	4,79	—	—	—	—	1,66	4,26	—	—
pH	6,55	—	—	1,12	4,55	0,45	4,65	—	—	0,61	4,20	1,56	4,54	—	—	1,92	4,60
pH	6,65	1,60	4,75	—	—	—	—	0,79	4,63	—	—	—	—	1,64	4,27	—	—

TABEAU 5 : Al extrait en fonction du pH de la solution d'extraction KCl (N)

ALUMINIUM ECHANGEABLE EXTRAIT  
EN mg POUR 100gr

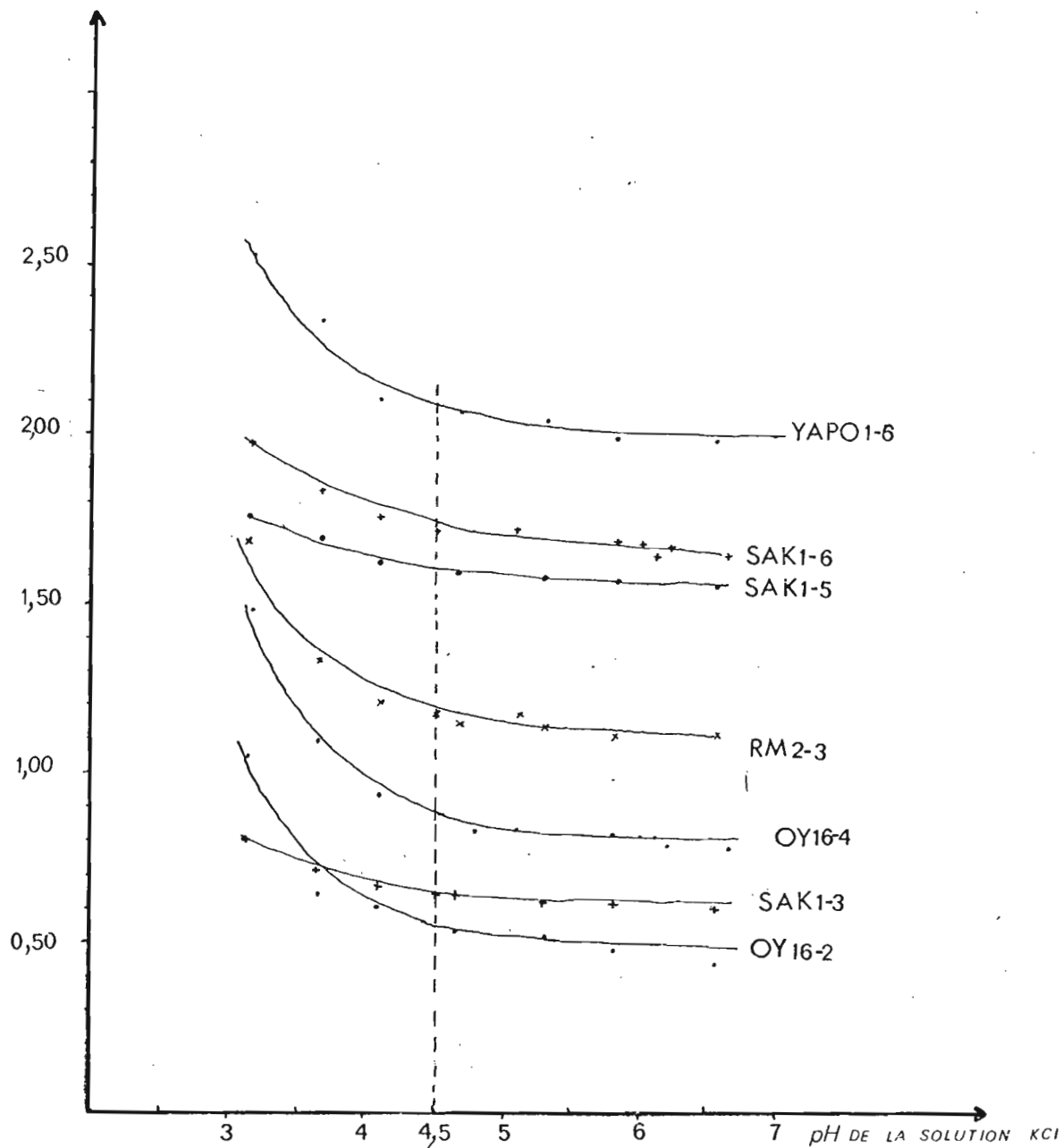
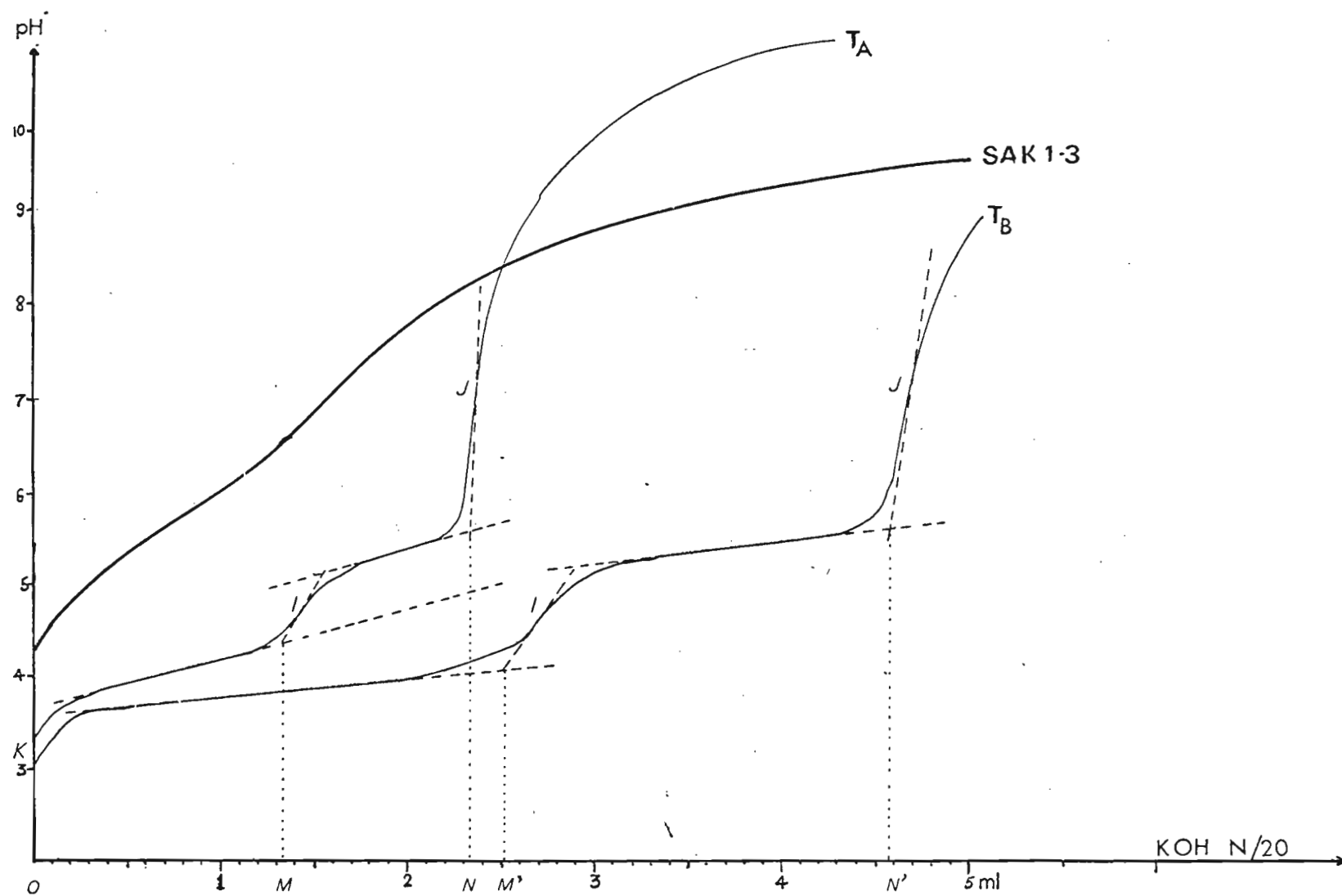
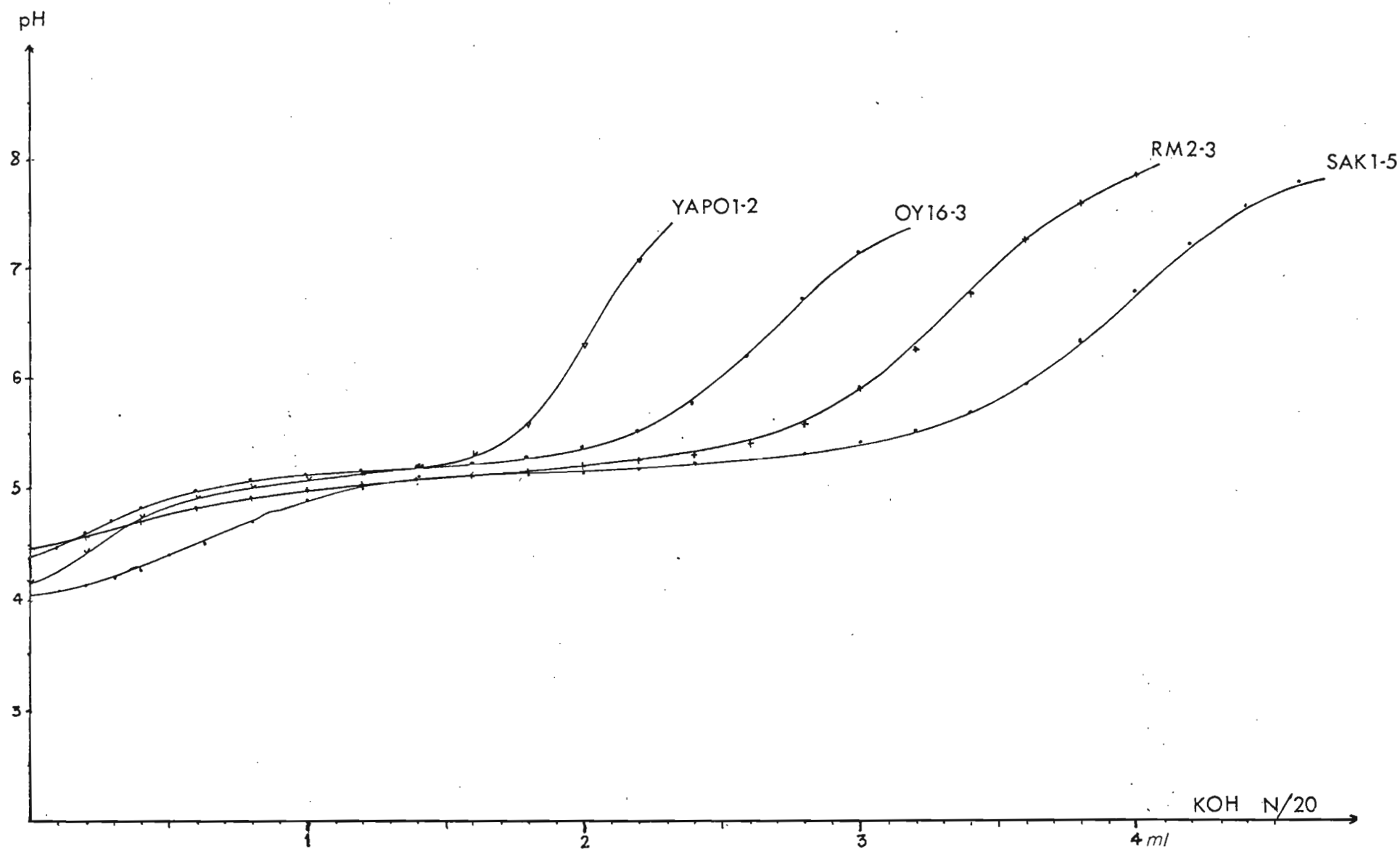


FIGURE 10 : Courbes de l'extraction de Al échangeable suivant  
le pH de KCl (N)





**FIGURE II** : Courbes titrimétriques sur solutions témoins et sur suspension de sol



**FIGURE I2** : Courbes titrimétriques manuelles sur des solutions d'extraction de quelques échantillons.

Lorsqu'on passe de la solution témoin, aux solutions d'extraction des échantillons, la forme des courbes n'est plus la même. En effet, au dosigraphe, les paliers s'amorcent à retardement et cela est dû à la lenteur de la réaction.

On a donc résolu de les titrer manuellement en laissant le temps nécessaire (10 à 15 mn) à la réaction à chaque apport de la solution potassique. Là, les paliers s'amorcent très nettement comme indique la figure 12 où sont représentées les courbes les plus représentatives de l'ensemble des échantillons.

Les résultats obtenus à partir de ces courbes, sont ensuite comparés avec les valeurs trouvées par le dosage colorimétrique. La comparaison est faite sur une trentaine d'échantillons et les valeurs concordent assez bien comme indique par exemple les échantillons suivants :

	OY 16-3	SAK1-3	SAK1-4	YAPO1-4
Titrimétrie	1,230	0,657	1,485	2,052
Colorimétrie	1,230	0,600	1,725	2,130

Et c'est en raison de sa commodité que pour le dosage de l'aluminium en solution, on a préféré la méthode colorimétrique rendue automatique par l'auto-analyseur.

##### 5. Aluminium échangeable dans les différents profils.

Les échantillons des huit profils étudiés donnent toute une gamme de teneurs d'aluminium échangeable allant de zéro à plus de deux milliéquivalents pour 100 g de sol.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6. Il apparaît finalement deux grands ensembles : ceux qui ne présentent pas d'aluminium échangeable et qui correspondent exactement aux profils contenant de la métahalloysite (VB 19, RM 7 et RM 12), c'est-à-dire le groupe 3 classé suivant la nature minéralogique de la fraction argileuse ; et ceux présentant de l'aluminium échangeable avec des valeurs plus ou moins importantes et qui comprennent les échantillons des profils des deux autres groupes (CIA 4, OY 16, RM 2, SAK1 et YAPO 1). On peut remarquer que parmi ces derniers profils, certains horizons humifères sont dépourvus d'aluminium échangeable (CIA4-1, OY 16-1 et SAK1-1).

Les échantillons des cinq derniers profils présentent des valeurs d'aluminium échangeable variables pour lesquels les explications sont proposées par la suite. Mais ce qu'on peut faire comme remarque ici, c'est que les profils ayant de la gibbsite et d'importantes teneurs en hydroxydes amorphes ne correspondent pas obligatoirement à ceux ayant des teneurs d'aluminium échangeable les plus élevées : par exemple les profils RM 2 et OY 16 ont dans leur ensemble moins d'aluminium échangeable que les profils SAK 1 et YAPO 1.

#### IV. CONCLUSION.

On a vu donc que la kaolinite est présente dans tous les échantillons étudiés. La différence qu'on peut distinguer entre les échantillons, est basée sur les minéraux accompagnateurs de la kaolinite. Et c'est ainsi qu'on a pu distinguer 3 groupes de profils où les évolutions des minéraux associés sont de nature différente.

Le groupe 1 correspond à des profils présentant de la kaolinite accompagnée de gibbsite (profils RM 2 et OY 16). La gibbsite est plus importante, mais plus fragile aussi pour les échantillons RM 2 que ceux de OY 16.

Le groupe 2 comprend des profils ne contenant presque exclusivement que de la kaolinite. Des argiles illitiques existent très discrètement à côté de cette dernière. Parmi ces groupes on peut citer les profils CIA 4, SAK 1 et YAPO 1.

Dans le groupe 3, la kaolinite prédomine avec la métahalloysite. Parfois même cette dernière est prédominante comme dans les échantillons RM 12. Dans ce groupe des argiles illitiques exercent leur présence un peu moins discrètement que le groupe 2.

Les valeurs d'hydroxydes alumineux amorphes trouvées dans les trois groupes ci-dessus, semblent liées plutôt à l'état de cristallisation des minéraux argileux qu'à la nature de ceux-ci. C'est ainsi qu'on peut observer que :

- dans le groupe 1, les hydroxydes amorphes extraits sont nettement plus élevés pour les échantillons RM 2 que pour ceux de OY 16.

Entre les groupes 2 et 3, l'extraction est plus importante pour les échantillons présentant de la métahalloysite (groupe 3), que ceux à kaolinite

bien cristallisée (groupe 2). Mais dans l'ensemble de ces deux groupes, la teneur en hydroxydes alumineux amorphes est relativement faible et ne dépasse guère 0,26 % de l'échantillon.

Les produits amorphes alumineux, dans l'ensemble des échantillons, sont presque exclusivement formés d'hydroxydes d'alumine, bien qu'il y ait une teneur très faible sous forme de silicates dans les échantillons des profils RM 12 et OY 16.

Les produits amorphes alumineux à travers le profil sont plus importants dans les horizons de surface que ceux plus profonds.

Pour les teneurs d'aluminium échangeable par contre, le groupe 3 en est dépourvu totalement. Sa présence se manifeste dans les échantillons des profils des deux autres groupes, avec des valeurs plus ou moins importantes suivant le profil et également suivant les horizons, comme nous le verrons en détail plus loin.

La méthode d'extraction d'aluminium échangeable adoptée après des essais sur trois procédés est celle à percolation à volume constant. Le réactif d'extraction est la solution de chlorure de potassium normal, non tamponnée. Pour le dosage de l'aluminium la méthode colorimétrique reflète assez fidèlement les résultats obtenus par le dosage titrimétrique à la potasse N/50.

<u>ECHANTILLONS</u>	<u>ARGILE %</u>	<u>pH</u>	<u>V %</u>	<u>T:me / 100g</u>	<u><math>\frac{SiO_2}{Al_2O_3}</math></u>	<u>Al échang. me / 100 gr</u>	<u>Al amorphe %</u>	<u>Analyses Minérales</u>
CIA 4-1	9	6,3	61	5,20	2,07	0	—	K + I (trace)
CIA 4-2	27	5,1	13	5,20	2,08	1,27	0,19	
CIA 4-3	22	5,1	14	4,75	2,05	0,72	—	
CIA 4-4	17	4,9	9	5,00	2,00	0,52	0,16	
CIA 4-5	27	5,1	23	4,60	2,04	0,30	0,09	
VB 19-1	24	6,4	62	14,00	—	0	0,26	K + mH + trace I
VB 19-2	29	6,0	48	10,50	—	0	0,29	
VB 19-3	47	5,3	45	8,00	—	0	0,06	
VB 19-4	53	5,4	37	8,50	1,86	0	—	
VB 19-5	33	5,3	78	—	—	0	—	
VB 19-6	44	5,1	47	3,00	—	0	—	
VB 19-7	28	4,7	40	5,50	—	0	0,26	
VB 19-8	6	4,5	79	4,50	—	0	—	
RM2-1	63	4,3	4	17,60	1,19	—	—	K + Gi
RM2-2	65	4,5	4	16,45	1,25	1,65	—	
RM2-3	38	4,3	4	10,40	1,24	1,22	2,74	
RM2-4	50	4,4	6	7,20	1,45	1,04	1,55	
RM2-5	26	4,6	9	5,85	1,57	0,77	0,14	
RM7-1	11	5,8	50	8,75	1,92	0	—	K + mH K + mH + trace I
RM7-2	4	5,7	44	6,50	1,86	0	0,22	
RM7-3	12	5,5	81	3,60	1,95	0	—	
RM7-4	15	5,6	95	3,25	2,21	0	0,07	
RM7-5	12	6,3	96	2,50	2,43	0	—	
SAK1-1	11	6,3	80	10,25	2,66	0	—	K + trace I
SAK1-2	11,5	5,0	47	3,89	3,20	Trace	0,05	
SAK1-3	47,5	4,7	30	7,61	2,03	0,65	0,08	
SAK1-4	52	4,4	21	7,08	2,03	1,55	0,11	
SAK1-5	29	4,2	18	4,76	2,00	1,66	0,05	
SAK1-6	25	4,0	10	4,80	2,03	1,65	0,05	
YAPO1-1	19	4,1	14	11,83	2,91	2,02	0,10	K + trace I
YAPO1-2	26	4,1	7	7,37	2,79	2,06	0,15	
YAPO1-3	41	4,3	5	7,35	2,12	1,89	0,10	
YAPO1-4	46,5	4,6	9	6,48	1,82	2,13	0,10	
YAPO1-5	38,5	4,5	12	6,50	2,15	2,04	0,07	
OY16-1	24	6,1	51	9,00	—	—	—	K + un peu Gi
OY16-2	39	5,1	24	7,85	—	0,66	0,24	
OY16-3	52	4,8	8	7,25	1,48	1,10	0,33	
OY16-4	49	4,9	4	5,50	—	0,85	0,17	
OY16-5	50	5,0	11	5,35	1,52	0,61	0,13	
RM12-1	15	5,7	61	2,44	2,44	0	—	mH + K + I (tr)
RM12-2	19	5,6	89	2,80	2,80	0	0,13	
RM12-3	20	5,7	80	2,60	2,66	0	—	
RM12-4	20	5,9	96	2,89	2,89	0	—	
RM12-5	20	6,0	67	3,15	3,15	0	0,07	

**Tableau 6 :** Tableau récapitulatif des résultats d'ensemble

## C H A P I T R E   4

### RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTES FORMES DE PRODUITS ALUMINEUX ET QUELQUES CARACTERISTIQUES DES SOLS.

Le but de ce chapitre consiste à rechercher s'il y a une relation entre la présence des différentes formes d'aluminium et les diverses caractéristiques du sol, notamment le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , le degré de saturation (V), la capacité d'échange (T), le pH, la teneur en argile.

Le rôle des formes cristallines argileuses, est bien connu, sur la capacité d'échange et sur le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  du sol ; par contre, pour les deux autres formes (amorphes et échangeables), les idées émises jusqu'à maintenant sont encore insuffisantes, surtout pour les sols des régions tropicales.

#### I. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX CRISTALLISES (Tableau 7).

Les relations entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , la capacité d'échange et la nature des minéraux argileux, sont connues depuis longtemps. On connaît la valeur de ces deux caractéristiques de la plupart des minéraux habituels. Un problème délicat, est l'interprétation de ces valeurs dans un mélange de différents minéraux ; ce qui est très fréquent dans les sols.

##### 1. Relation avec le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le tableau 7 montre que tous les échantillons contiennent de la kaolinite dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égal à deux. Donc l'évolution de ce rapport ne dépend que de la nature et de l'importance des autres minéraux qui l'accompagnent, notamment la gibbsite, les illites et la métahalloysite.

Or, on a vu que la gibbsite est constituée exclusivement d'hydroxydes d'aluminium et que les illites ont une formule chimique plus riche en silice que la kaolinite.

La présence de la gibbsite à côté de la kaolinite, enrichit donc le milieu en alumine, d'où la diminution du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est alors inférieur à deux. C'est le cas des échantillons des profils RM 2 et OY 16.

Avec les illites comme minéraux associés de la kaolinite, il peut se présenter trois cas possibles :

- cas où il y a de l'illite à l'état de traces comme les échantillons des horizons moyens des profils RM 7, CIA 4, SAK 1, YAPO 1 et VB 19. La quantité d'illite est trop faible pour influencer la valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui reste voisine de 2,

- cas des échantillons de surface de la plupart des profils cités dans le cas précédent. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de ces échantillons est nettement plus élevé que deux. L'enrichissement en silice est dû probablement à un apport superficiel ou encore à une inadaptation de la méthode triacide à des échantillons riches en sable quartzeux (cas des horizons de surface),

- le dernier cas où la présence d'illite est plus prononcée comme dans les échantillons du profil RM 12, le rapport tend sensiblement à dépasser deux. La présence de la métahalloysite n'influence en rien ce rapport, vu qu'elle a le même rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que la kaolinite. On remarque que dans ce profil, où la silice est encore bien pourvue, l'horizon profond montre la présence de la montmorillonite qui évolue ensuite vers la surface, en kaolinite et en métahalloysite.

## 2. Relation avec la capacité d'échange (T).

On connaît la valeur de la capacité d'échange de chaque minéral : par exemple 7 à 12 mé pour 100 g de la kaolinite, 20 à 40 mé pour 100 g d'illites et 30 mé environ pour 100 g de la métahalloysite.

Malgré ces connaissances, la détermination des argiles par les valeurs de la capacité d'échange, reste peu précise par le fait qu'il n'existe dans la nature que des mélanges plus ou moins complexes de différents types de minéraux argileux, plus la présence de la matière organique dans les horizons de surface et des oxydes, hydroxydes dans les horizons plus profonds.



ECHANTIL.	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	T en mé. pour 100g sol	T en mé. pour 100g argile	TYPES D'ARGILES PRESENTS DANS LE SOL
CIA 4-1	2,07	5,20	54,7	K + Trace I
CIA 4-3	2,05	4,75	21,5	" "
CIA 4-5	2,04	4,60	17,0	" "
VB 19-1	----	14,00	58,3	K+ mH +Trace I
VB 19-4	1,86	8,50	16,0	" " "
RM 2-2	1,25	16,45	25,3	K + Gi
RM 2-3	1,24	10,40	27,3	" "
RM 2-5	1,57	5,85	22,3	" "
OY 16-3	1,48	7,25	13,9	K + un peu Gi
OY 16-5	1,52	5,35	10,7	" "
SAK 1-1	2,66	10,25	93,1	K + un peu I
SAK 1-2	3,20	3,89	32,9	" "
SAK 1,4	2,03	7,08	13,6	" "
SAK 1-6	2,03	4,80	19,20	" "
YAPO 1-1	2,91	11,83	62,2	K + Trace I
YAPO 1-2	2,79	7,37	28,3	" "
YAPO 1-3	2,12	7,35	17,8	" "
YAPO 1-5	2,15	6,50	16,9	" "
RM 7-1	1,92	8,75	76,0	K + un peu mH
RM 7-2	1,86	6,50	126,5	" "
RM 7-4	2,21	3,25	21,6	" "
RM 12-1	2,44	10,15	65,4	mH + K
RM 12-3	2,66	9,05	45,2	" "
RM 12-5	3,15	13,25	66,2	mH + K + un peu M

TABEAU 7: Corrélation des constituants minéralogiques des produits secondaires alumineux avec le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et la capacité d'échange.

(K = kaolinite ; M = montmorillonite  
mH = météhalloÿsite ; I = illite ;  
Gi = gibbsite ; . )

Dans le tableau 7, on voit que l'illite contribue notablement à faire augmenter la capacité d'échange qui est dans l'ensemble, nettement supérieure à 10 mé pour 100 g d'argile (cas des profils CIA 4, VB 19, SAK 1, YAPO 1 et RM 7). On remarque que dans les horizons humifères de surface, la capacité d'échange est nettement plus élevée ; cela est du à la matière organique.

Lorsque la métahalloysite vient s'associer à l'illite, à côté de la kaolinite, la capacité d'échange est élevée ; comme le cas des échantillons du profil RM 12 (supérieure à 40 mé pour 100 g d'argile).

Quant à la gibbsite, elle contribue plus discrètement à la formation de la capacité d'échange comme dans les échantillons du profil OY 16. Pour les échantillons du profil RM 2, où la gibbsite est assez importante, ainsi que les produits alumineux amorphes, la capacité d'échange est proche de 20 mé pour 100 g d'argile.

## II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES.

Apparemment, en regardant le tableau récapitulatif n° 5, on ne distingue aucune caractéristique qui puisse indiquer la présence et l'importance de produits alumineux amorphes dans le profil. Cela pour plusieurs raisons possibles.

Les produits alumineux amorphes, en raison de leur faible solubilité, auront une influence quasi nulle sur le pH.

Dans le cas où les produits amorphes sont importants, ils peuvent élever la valeur de la capacité d'échange du milieu. Ce qui n'est pas le cas des échantillons étudiés où la teneur de produits amorphes la plus forte est de 2 % de sol.

La présence de la gibbsite dans les échantillons, peut indiquer une teneur appréciable de produits alumineux amorphes. Mais cela dépend de son état de cristallisation. En effet, on peut penser que si la gibbsite est en voie de formation (cas de RM 2, probablement), elle passe préalablement par l'état amorphe. Par contre, si la gibbsite présente dans le sol est ancienne, le produits alumineux amorphe est relativement peu important (cas possible des échantillons de OY 16).

### III. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE.

L'aluminium échangeable est une forme plus mobile que les deux précédentes. Elle est susceptible d'être en relation plus étroite avec les valeurs caractérisant la réaction du sol, notamment avec le pH et accessoirement avec le degré de saturation (V).

#### 1. Relation avec le pH (Tableau 8).

La présence d'aluminium échangeable n'est observée que pour des échantillons ayant un pH égal ou inférieur à 5,1. Cette observation rejoint celle de BLANCHET et al. en 1960 dans leurs études sur l'acidité d'échange des sols de Brenne, de Versailles et quelques sols ferrugineux tropicaux. C'est ainsi que l'extraction d'aluminium par la solution saline est nulle pour les échantillons des profils VB 19, RM 7 et RM 12, ainsi que certains échantillons de surface (CIA4-1, OY16-1, SAK1-1 et SAK1-2).

Dans l'ensemble des échantillons présentant de l'aluminium échangeable, on observe une relation négative entre le pH du sol et la teneur en aluminium extrait par la solution saline ; c'est-à-dire qu'à la diminution du pH au-dessous de 5,1 correspond une augmentation d'aluminium échangeable. En effet, sur les 21 échantillons, le calcul de corrélation de FISCHER, donne une corrélation négative et significative (Figure 13) pour une probabilité de 0,001.

Mais en examinant chaque échantillon, on constate que certains changements de valeur d'aluminium échangeable sont disproportionnés aux variations de pH du sol, ou encore ils évoluent dans le même sens que celui du pH le long de certains profils, comme par exemple (voir figure 13) :

- pour le profil RM 2, entre RM 2-2 et RM 2-3
- pour le profil YAPO 1, entre YAPO1-3, YAPO1-4 et YAPO1-5
- pour le profil CIA 4, entre CIA4-3 et CIA4-4

Par contre, les profils OY 16 et SAK 1 présentent une évolution d'aluminium échangeable inverse de celle du pH.

Echantillon	Argile%	pH	V %	Al.éch. $\frac{\text{mé.}}{100\text{g sol}}$	Al.éch. $\frac{\text{mé.}}{100\text{g Arg}}$
CIA 4-2	27	5,1	13	1,27	4,71
CIA 4-3	22	5,1	14	0,72	3,27
CIA 4-4	17	4,9	9	0,52	3,06
CIA 4-5	27	5,1	23	0,30	1,12
RM 2-2	65	4,5	4	1,65	2,54
RM 2-3	38	4,3	4	1,22	3,21
RM 2-4	50	4,4	6	1,04	2,08
RM 2-5	26	4,6	9	0,77	2,96
OY 16-2	39	5,1	24	0,66	1,69
OY 16-3	52	4,8	8	1,10	2,11
OY 16-4	49	4,9	4	0,85	1,74
OY 16-5	50	5,0	11	0,61	1,23
SAK 1-3	47,5	4,7	30	0,65	1,37
SAK 1-4	52	4,4	21	1,55	2,98
SAK 1-5	29	4,2	18	1,66	5,72
SAK 1-6	25	4,0	10	1,65	6,61
YAPO 1-1	19	4,1	14	2,02	10,65
YAPO 1-2	26	4,1	7	2,06	7,93
YAPO 1-3	41	4,3	5	1,89	4,61
YAPO 1-4	46,5	4,6	9	2,13	4,58
YAPO 1-5	38,5	4,5	12	2,04	5,29

TABLEAU 8 : Corrélations entre l'aluminium échangeable, le pH et le degré de saturation .

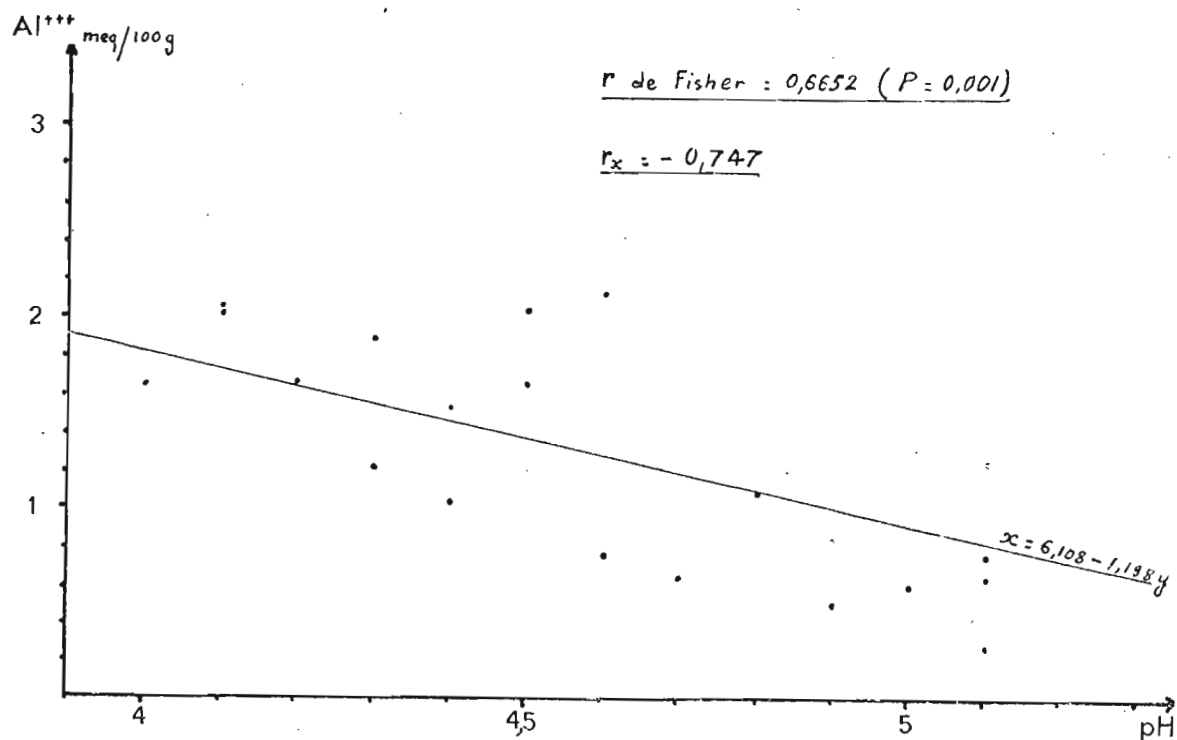


FIGURE 13 : Corrélation aluminium échangeable et  
pH du sol .

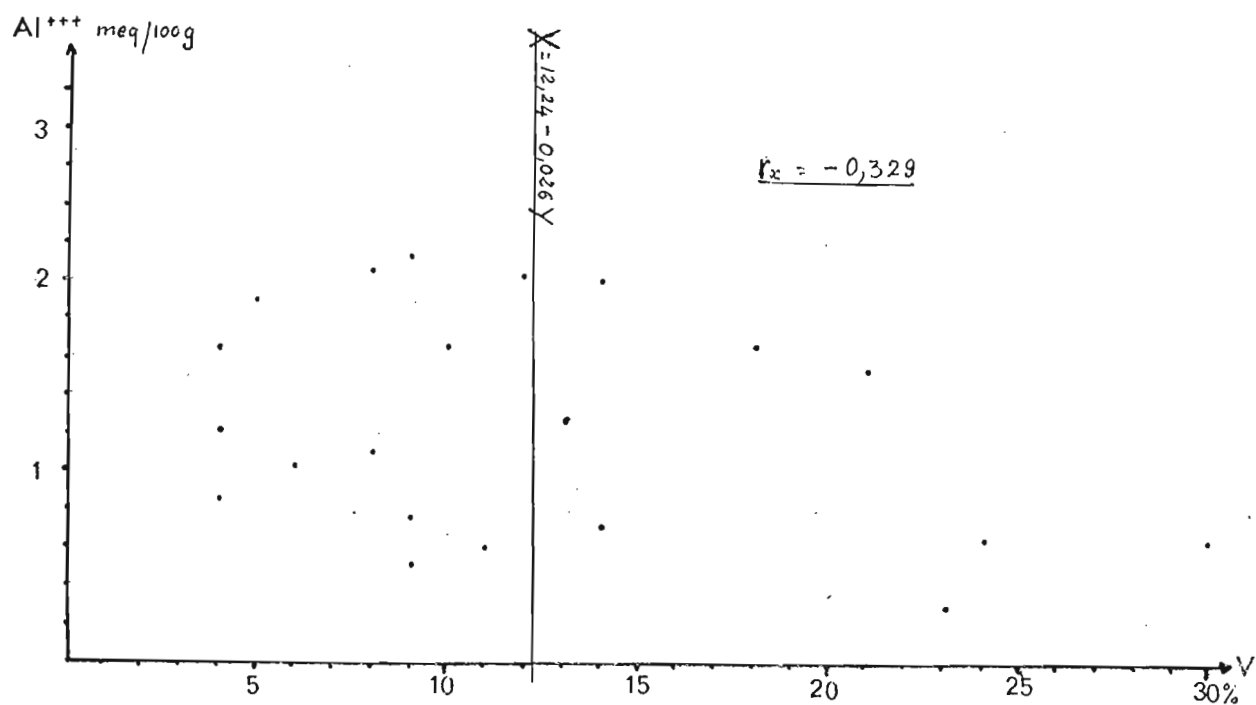


FIGURE 14 : Corrélation entre aluminium échangeable  
et le pourcentage de saturation .

## 2. Relation avec le degré de saturation (V) : (Tableau 8).

Rappelons que le degré de saturation est le rapport entre la somme des bases échangeables (S) et la capacité d'échange de cations (T). S est établi par la somme de tous les cations alcalins et alcalino-terreux (K, Na,  $\text{NH}_4$ , Ca et Mg) sans tenir compte des ions aluminium et hydrogène. On va voir si l'aluminium échangeable est en relation ou non avec la somme des bases échangeables, donc avec le degré de saturation (V).

Parmi les échantillons étudiés, la valeur du degré de saturation maximum pour laquelle on peut encore extraire l'aluminium par la solution saline, est de 30 % pour l'échantillon SAK1-3. Ce qui est inférieur à la valeur limite donnée par BLANCHET et al. en 1960 et qui est de 50 %.

La tendance générale, bien qu'elle soit moins évidente que la corrélation avec le pH, va dans le même sens que cette dernière, c'est-à-dire que l'aluminium échangeable évolue dans le sens inverse du degré de saturation. En effet, la figure 14 montre une dispersion de points très lâche. Le coefficient de corrélation de FISCHER est de - 0,329. C'est donc une corrélation négative, à peine significative même pour une probabilité d'erreur de 10 %. Ce test ne signifie pas qu'il n'y a pas de corrélation du tout entre le degré de saturation et l'aluminium échangeable ; cela veut dire seulement qu'elle est très lâche, mais il y a tout de même une certaine analogie. En effet, on voit bien cette tendance si on examine les évolutions de l'aluminium échangeable et du degré de saturation, profil par profil, comme indiquent les profils CIA 4, OY 16 et SAK 1 de la figure 15, par exemple. Pour d'autres profils que les trois cités, la tendance est moins nette, mais il faut remarquer que le degré de saturation ne suit pas forcément l'évolution du pH.

## 3. Relation avec le pH et le degré de saturation simultanément.

On a vu que le pH et le degré de saturation peuvent avoir une relation avec la teneur en aluminium échangeable. Les deux corrélations examinées précédemment ne sont valables que si le pH et le degré de saturation sont en liaison très étroite. Or, à partir du tableau 8, le calcul de coefficient de FISCHER donne une valeur positive de 0,286, c'est-à-dire non significative même pour une probabilité d'erreur de 10 %. DECKERS,

VANSTALLEN en 1955 et BLANCHET en 1960 ont trouvé également le manque de corrélation entre ces deux valeurs. LEFEBVRE-DROUET en 1966, HELLING et al. en 1961 et PRATT en 1961 ont même précisé que la corrélation entre le pH et le degré de saturation dépend de la nature et de la teneur en argile et de la matière organique des échantillons. Cela veut dire concrètement que la corrélation ne peut se faire que si on tient compte de la teneur en argile, du pH et du degré de saturation en même temps.

Donc, dans le contexte général, seul le pH présente une corrélation bien significative avec la teneur en aluminium échangeable du sol. La valeur du degré de saturation pourra secondairement venir renforcer ou atténuer l'effet du pH.

Si on suit l'évolution de l'aluminium échangeable profil par profil, on observe une corrélation plus étroite avec le pH et le degré de saturation, parce que là, on respecte au moins le facteur de la nature des minéraux argileux. On verra qu'en essayant d'interpréter les corrélations de l'aluminium avec le pH et avec le degré de saturation, à travers cinq profils de la figure 15, on s'aperçoit qu'il faut tenir compte également de la teneur des argiles dans les échantillons.

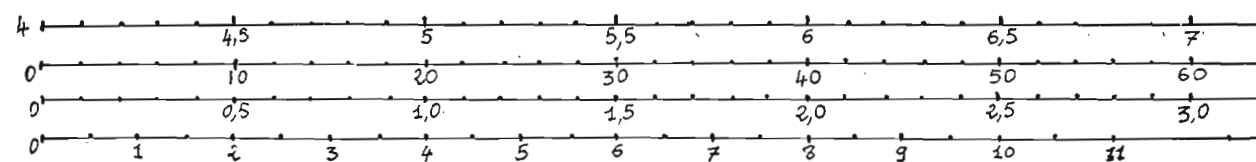
On a donc vu que l'aluminium échangeable a une corrélation négative avec le pH et le degré de saturation. Elle est nette avec le premier et lâche avec le second. Les essais d'interprétation de ces deux corrélations (comme indiquent les courbes de la figure 15) ont montré qu'il y a de nombreuses exceptions à la règle dont on s'efforcera de trouver les causes.

La première cause possible est que le pH n'est pas en corrélation avec le degré de saturation/<sup>ils</sup> évoluent dans le sens inverse l'un de l'autre, et cela n'existe que dans quelques cas assez rares. Le dernier peut freiner l'évolution de l'aluminium échangeable due au changement du premier. Et c'est en tenant compte de l'état du degré de saturation dans l'interprétation de corrélation pH-Aluminium échangeable qu'on arrive à comprendre certaines anomalies, comme par exemple : entre les horizons CIA 4-2 et CIA 4-3, et entre YAPO 1-2 et YAPO 1-3.

La deuxième cause, c'est la différence de teneur-argile dans les échantillons. En effet, c'est assez prévisible vu que le pH et le degré de saturation sont indépendants de la richesse en argile du milieu, alors que l'aluminium en dépend très étroitement. Donc pour pouvoir faire des corréla-

FIGURE 15. Evolution de pH, de pourcentage de saturation (V), d'aluminium échangeable pour 100 g de sol et d'aluminium échangeable pour 100 g d'argile à travers les profils SAK 1, CIA 4, RM 2, OY 16 et YAPO 1.

ECHELLES



Horizon

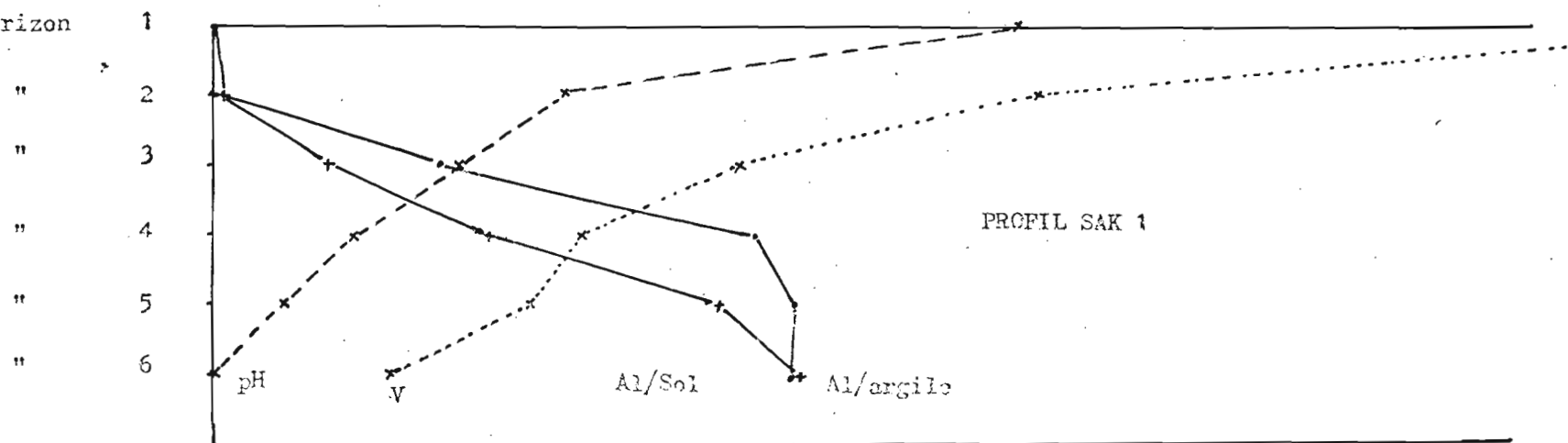




FIGURE 15 (Suite).

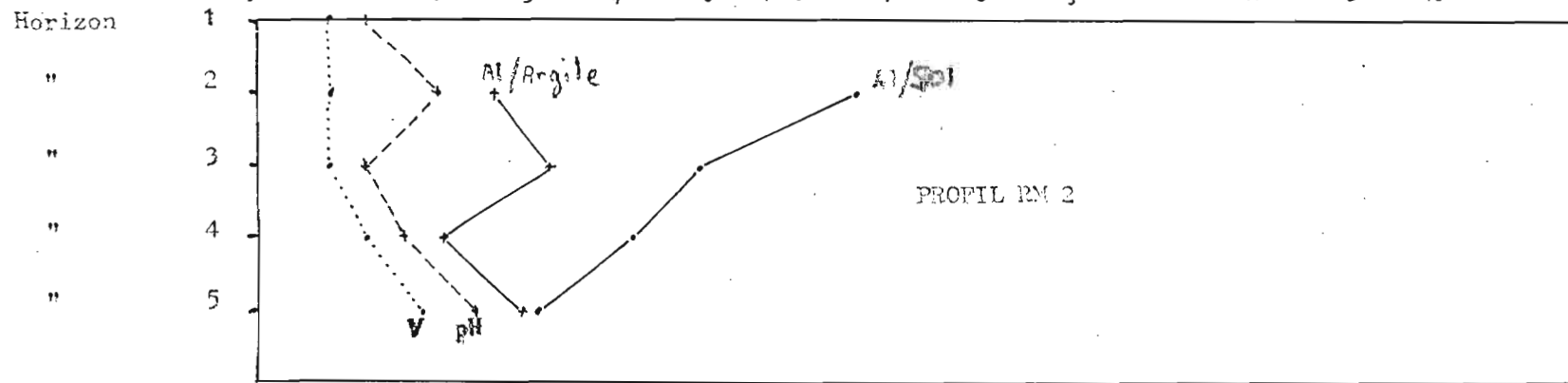
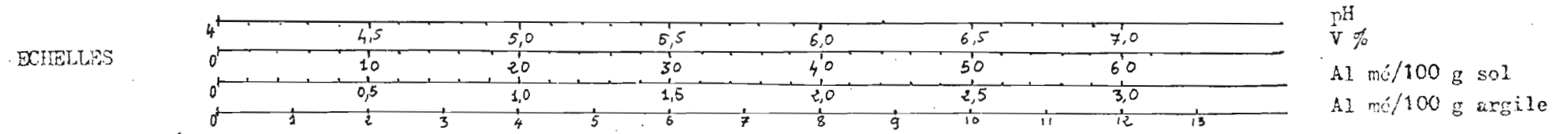
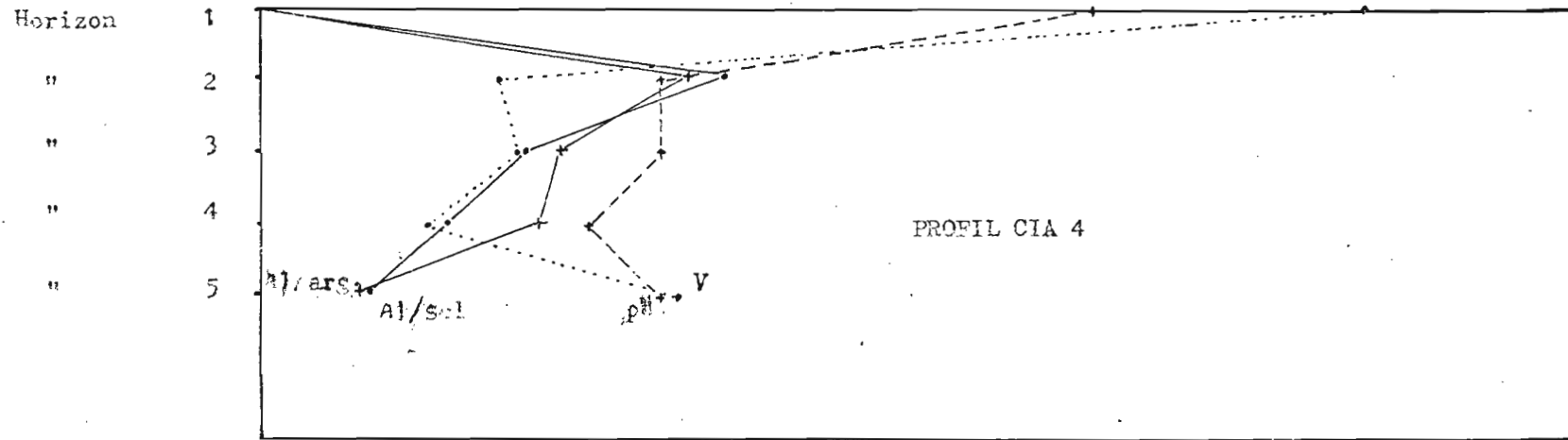
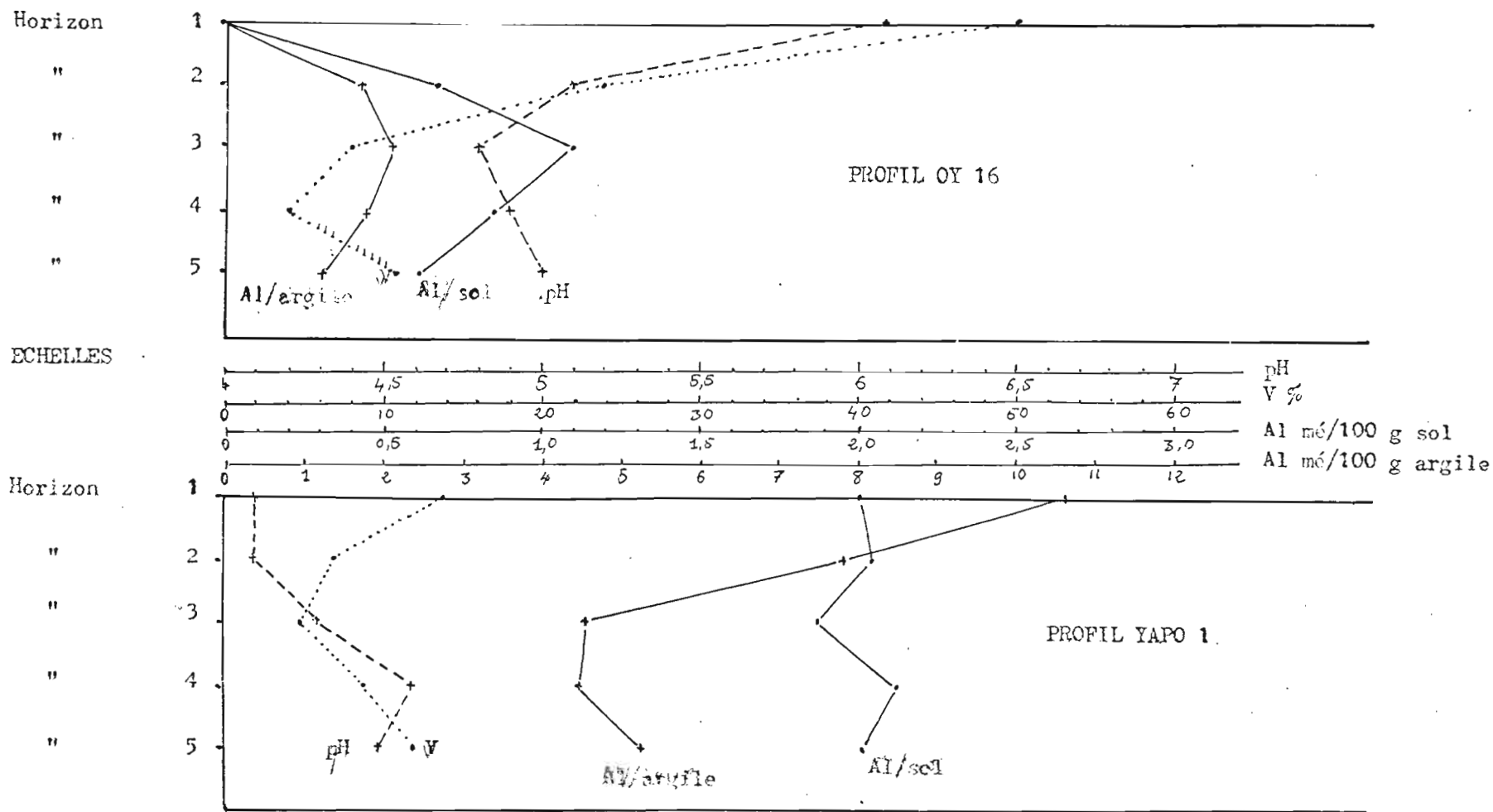


FIGURE 15 (Suite).



tions convenables, il est nécessaire de ramener les valeurs de l'aluminium échangeable à une base constante pour tous les échantillons, c'est-à-dire de les calculer en milliéquivalents pour 100 g d'argile.

Donc au lieu de faire des corrélations pH-degré de saturation-Aluminium échangeable exprimé en pour cent du sol, on prend celle de pH-degré de saturation et aluminium échangeable exprimé en pour cent de l'argile. C'est ainsi qu'on arrive à redresser les anomalies entre les échantillons RM 2-2 et RM 2-3, entre YAPO 1-3 et YAPO 1-4, entre YAPO 1-4 et YAPO 1-5.

On remarque que seul le cas entre RM 2-4 et RM 2-5 semble resté hors de la tendance générale. En effet le pH et le degré de saturation évoluent dans le même sens que l'aluminium échangeable. Ceci s'explique peut-être par le fait qu'on a affaire à des horizons d'altération du basalte très riches en aluminium et que la capacité d'échange y est sensiblement plus faible que dans les horizons supérieurs.

#### IV. CONCLUSIONS.

Les constituants alumineux cristallisés sont caractérisés par leur rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et leur capacité d'échange. Le rapport est d'environ de deux pour les échantillons ne contenant que de la kaolinite. Cette valeur peut être modifiée selon l'importance et l'état des autres minéraux argileux présents à côté de la kaolinite. C'est ainsi que la gibbsite contribue à le faire diminuer, contrairement aux illites.

La capacité d'échange n'est qu'une propriété des complexes adsorbants dont une grande partie est due aux minéraux argileux, surtout dans les horizons non humifères. Les valeurs de la capacité d'échange pour chaque type d'argile sont connues depuis longtemps.

Quant à la forme amorphe, les échantillons étudiés en contiennent relativement peu pour qu'elle se manifeste visiblement dans les analyses chimiques. Mais son rôle sur les valeurs de la capacité d'échange est incontestable.

Pour les formes échangeables, elles conditionnent très fortement les valeurs caractérisant la réaction du sol, notamment le pH et légèrement le degré de saturation.

La corrélation entre l'aluminium échangeable et le pH est négative et nettement significative, alors qu'avec le degré de saturation, elle est toujours négative, mais peu significative.

Puisque le pH et le degré de saturation ne sont pas en corrélation, l'influence de pH sur l'aluminium échangeable peut être modifiée par l'évolution du degré de saturation, mais très modérément.

L'utilisation du pH et du degré de saturation dans le but de déterminer l'importance de l'aluminium échangeable, ne peut se faire convenablement que si on tient compte de la nature et de la teneur des argiles.

## C H A P I T R E     5

### ROLE DES DIFFERENTES FORMES DE CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS LA REACTION DU SOL.

Le rôle des différentes formes de constituants alumineux sur la réaction des sols est plus ou moins important suivant leur facilité de dissolution dans le milieu.

Donc par ordre d'importance croissante, on peut citer les formes cristallines, les formes amorphes et enfin les formes adsorbées échangeables.

#### I. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX CRISTALLISES.

Comme on l'a vu, il y a plusieurs minéraux argileux dans les sept profils étudiés, allant de la montmorillonite et de l'illite à la kaolinite, à la métahalloysite et à la gibbsite.

Bien qu'on observe une certaine correspondance entre le type d'argile, le pH et le degré de saturation, cela ne veut pas dire que les argiles sont en relation avec la réaction du sol. La présence de tel ou tel type d'argile ne constitue qu'une conséquence de l'intervention de divers facteurs de la pédogénèse.

Ces différents minéraux argileux, une fois formés, constituent quand même un facteur indirect de la réaction de sol, par leur composition chimique et leur capacité d'échange d'ions avec le milieu. Par la composition chimique, elles constituent une des sources de bases qui sont susceptibles

de réagir (une fois libérées) dans le milieu. C'est ainsi que les argiles 2/1 sont plus riches en cations basiques que la kaolinite. Par la capacité d'échange, elles possèdent un pouvoir plus ou moins grand de fixation des bases. C'est ainsi que les argiles 2/1 peuvent fixer plus de cations que les argiles 1/1 et la gibbsite, ce qui se traduit par une réserve plus ou moins grande dans le sol en cations échangeables pour l'évolution de la réaction des sols.

## II. LES CONSTITUANTS ALUMINEUX AMORPHES.

Ces constituants, du fait qu'ils ne sont pas structurés, sont plus aptes à être attaqués par des agents extérieurs.

Etant essentiellement sous forme d'hydroxyde, ils libèrent donc des ions aluminium et hydroxyle ( $Al^{+++}$  et  $OH^-$ ), lors de leur dissolution dans un milieu devenu acide. Ce qui se traduit par une contribution à la variation du pH.

En effet, lors des essais d'extraction avec des solutions salines à pH variable (voir tableau 5), on mesure l'aluminium extrait et le pH du liquide filtré. On dresse ensuite les courbes aluminium extrait avec le pH de la solution saline, puis les courbes pH du liquide filtré avec pH de la solution saline dont quatre exemples sont représentés sur les figures 16 (A, B, C, D). Les essais sont faits sur huit échantillons ; RM2-2, RM2-3, OY16-2, OY16-4, SAK 1-3, SAK 1-5, SAK 1-6 et YAPO 1-6.

De ces huit échantillons, on distingue deux sortes de comportement des courbes suivant la richesse des constituants alumineux amorphes. En effet les échantillons présentant peu de produits amorphes (comme SAK1-3, SAK1-5 et SAK1-6), on observe que pour des pH acides de la solution saline (inférieurs à 5 environ), la différence de pH trouvée dans le liquide filtré est faible, c'est-à-dire qu'ils s'écartent très peu de la solution saline initiale (Figures 16, A et B). Ce qui se traduit sur les courbes numéro 2, par la partie inférieure PN s'écartant peu de la bissectrice. Cette faiblesse de réaction correspond également par une différence d'extraction d'aluminium peu importante (courbe n° 1).

Al. éch. extrait  
en mé./100g

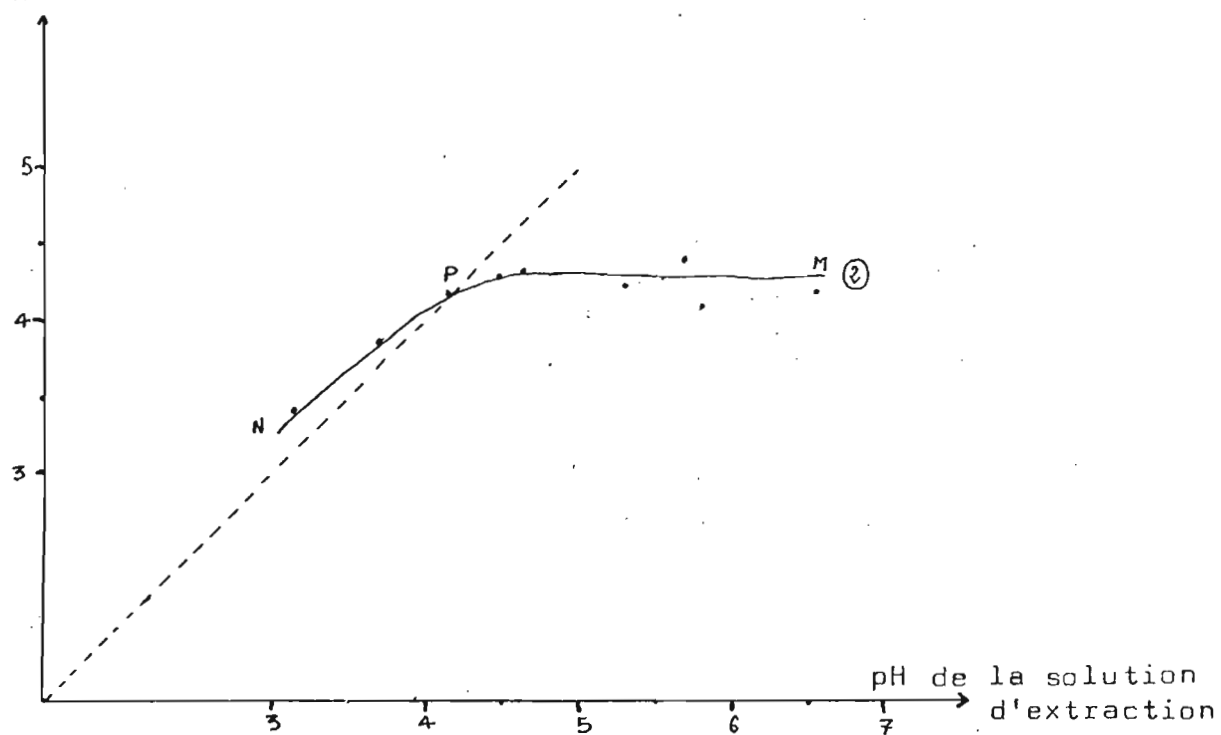
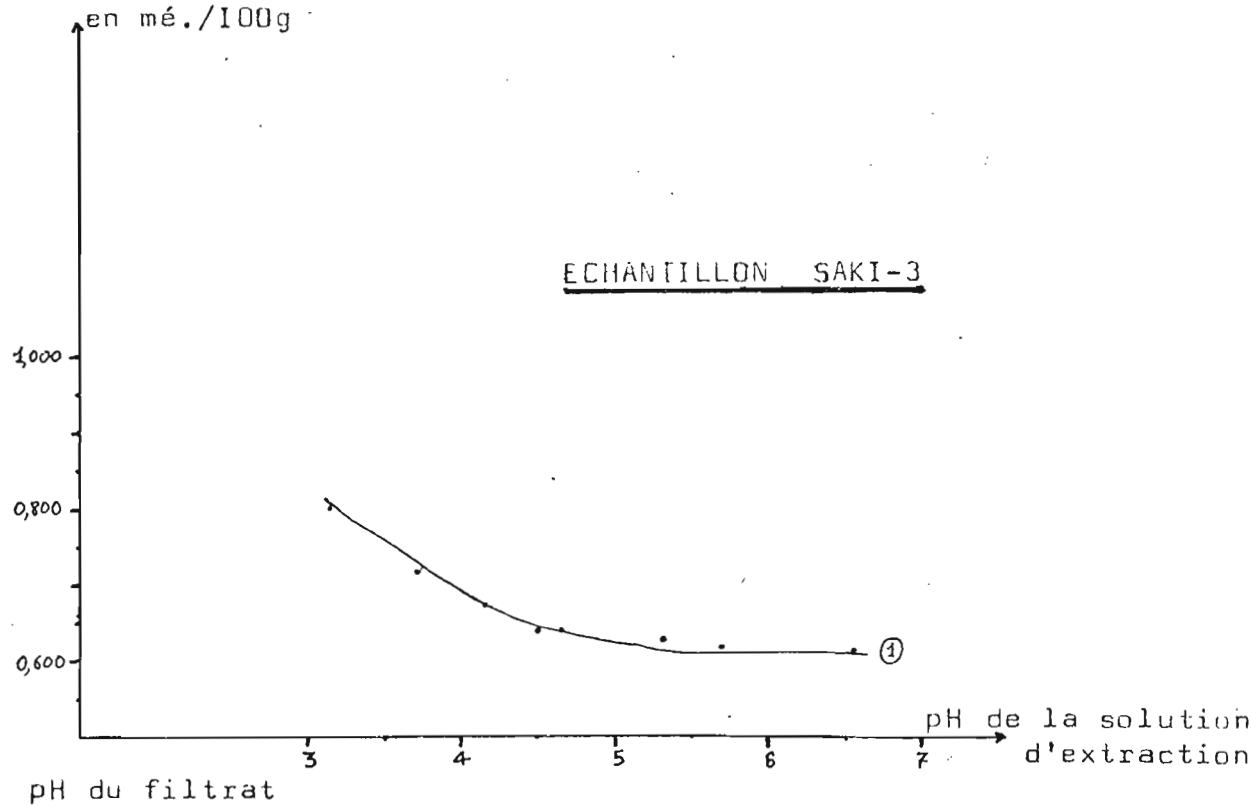


FIGURE 16A : Essai d'extraction de l'aluminium avec des solutions salines à pH variable.

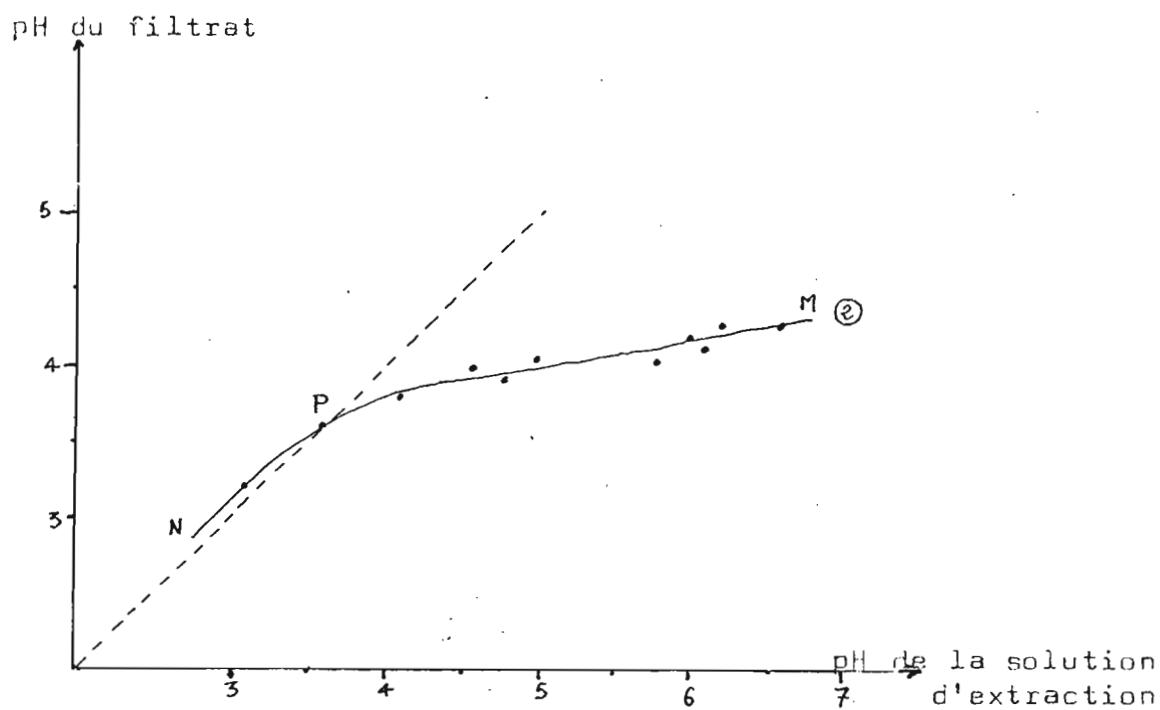
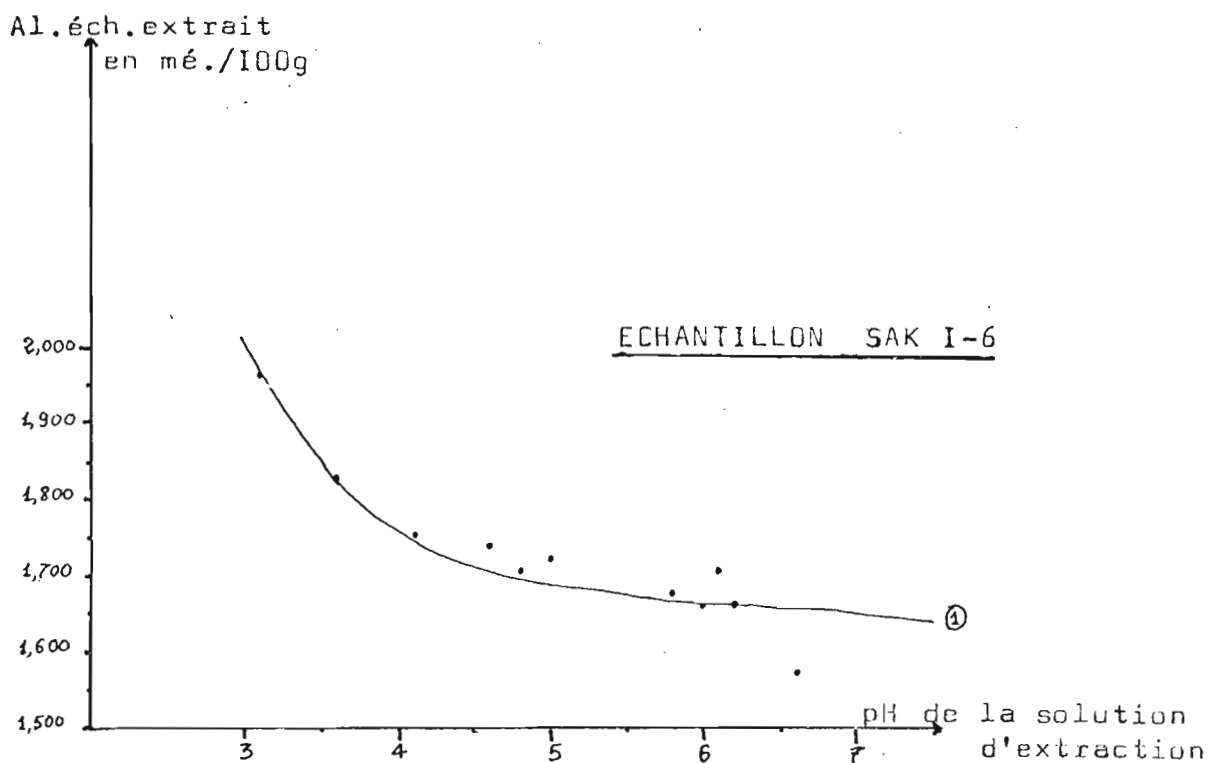


FIGURE 16 B : Essai d'extraction de l'aluminium avec des solutions salines à pH variable.



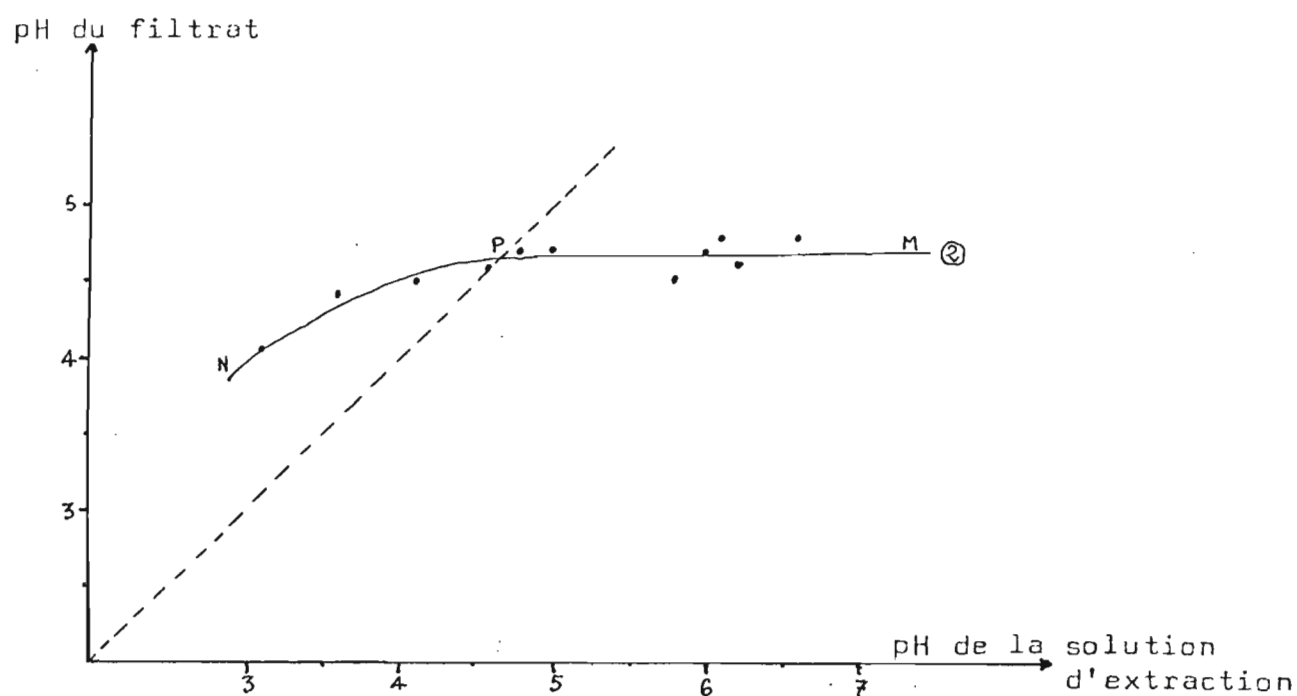
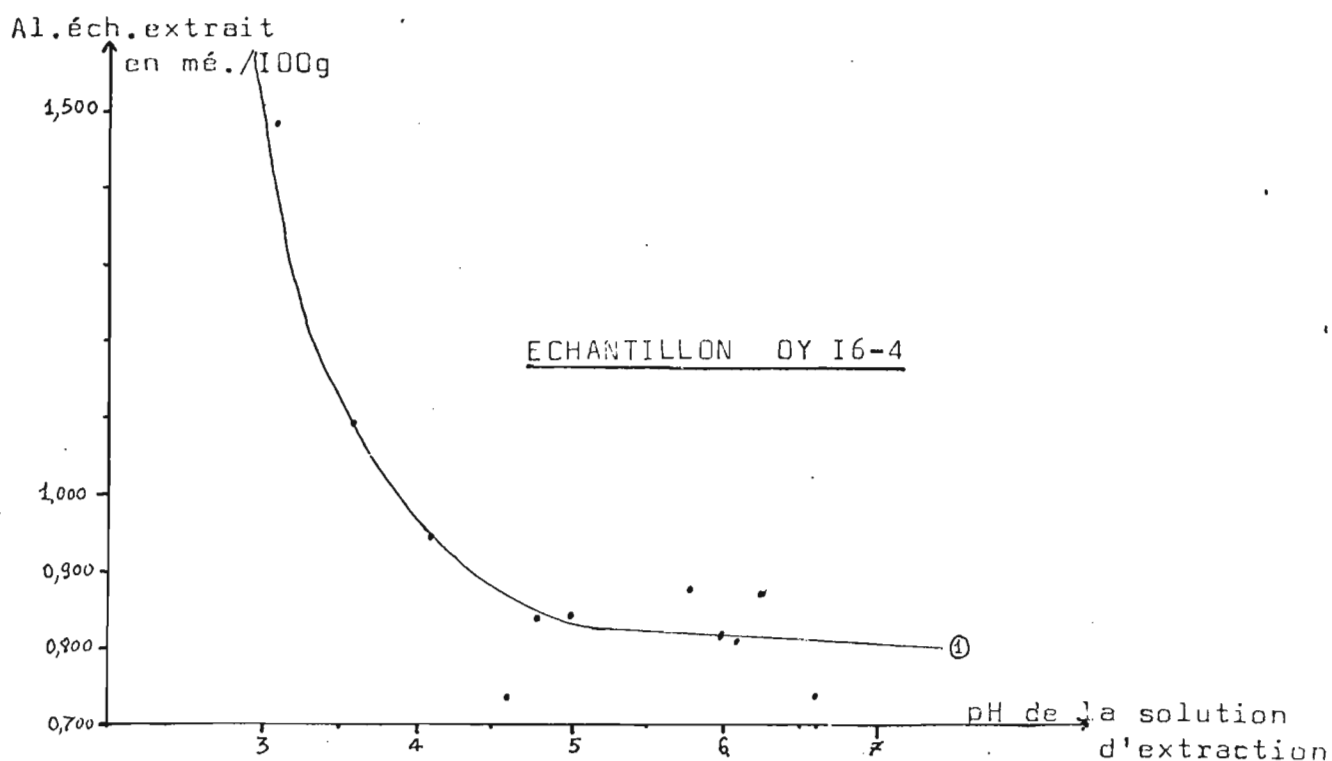


FIGURE 16 C : Essai d'extraction de l'aluminium avec des solutions salines à pH variable.

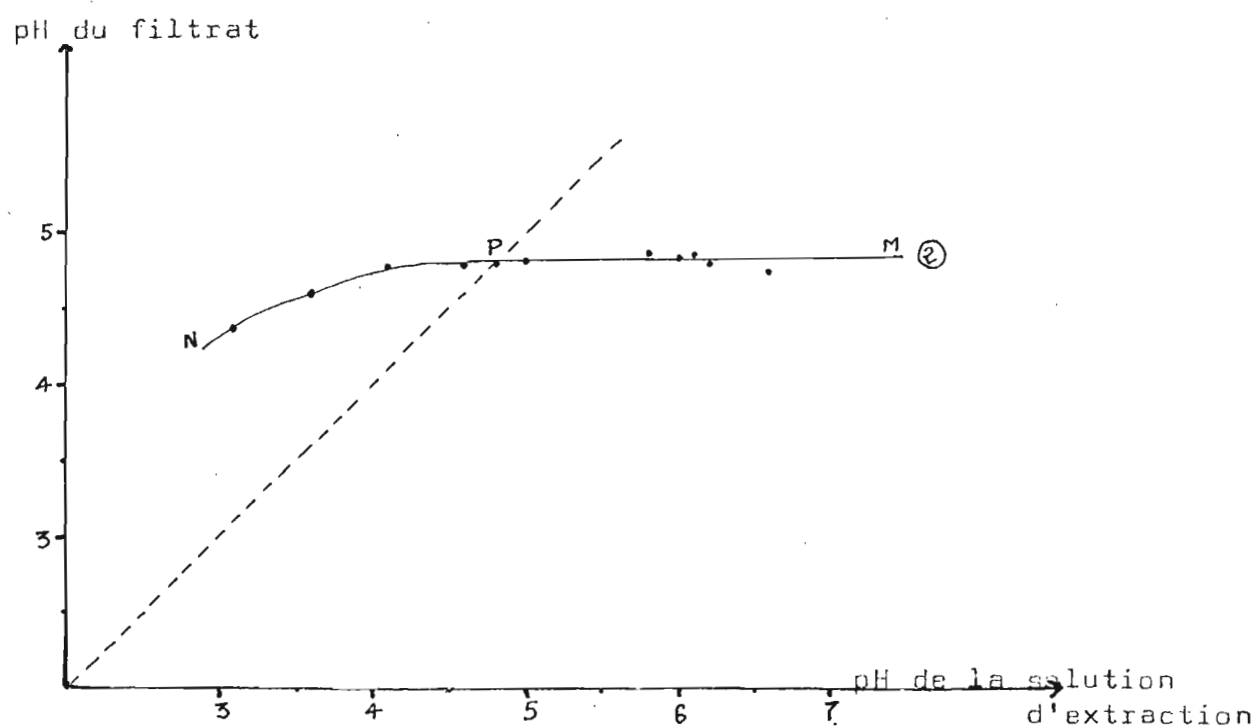
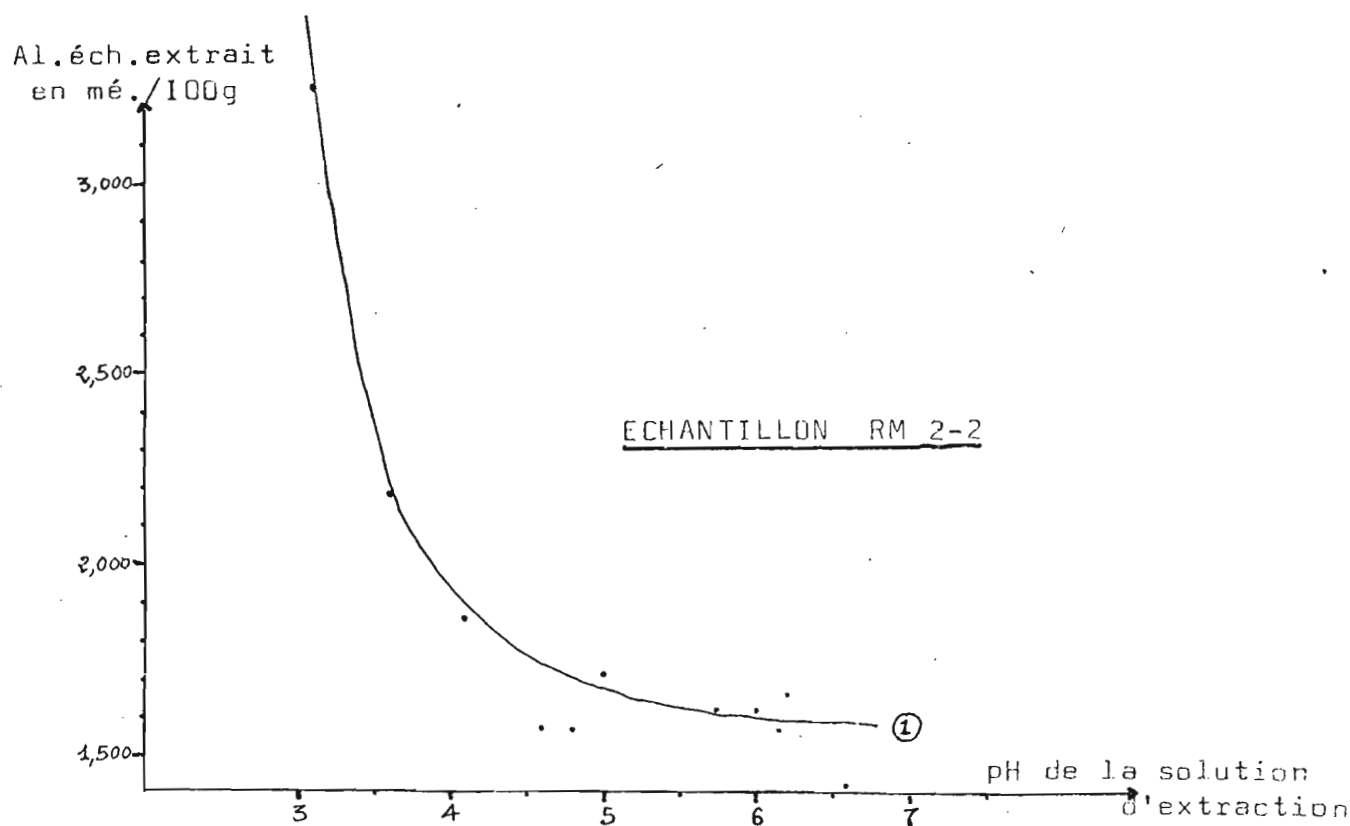


FIGURE 16 D : Essai d'extraction de l'aluminium avec des solutions salines à pH variable.

Pour les autres échantillons, la différence de pH trouvée dans le liquide filtré est plus importante et correspond exactement aux échantillons contenant des produits amorphes en quantité relativement importante (Figures 16, C et D). Les courbes n° 2 présentent la partie PH nettement écartée de la bissectrice, ce qui veut dire que le pH trouvé dans le liquide filtré est notablement plus élevé que celui de la solution saline initiale (pour la gamme de pH inférieur à 5 environ). Ces échantillons cèdent également une quantité importante d'aluminium dans le liquide filtré (courbes numéro 1).

Ainsi les produits alumineux amorphes sous forme d'hydroxyde, ne se manifestent dans la réaction du sol que quand le pH descend au-dessous de 5 environ.

Le palier PM des courbes n° 2, correspond à la neutralisation des ions  $\text{OH}^-$  par l'aluminium échangeable comme on le verra dans le paragraphe suivant.

La forme amorphe des produits alumineux joue en quelque sorte un rôle de "tampon basique" du sol au-dessous de pH 5, c'est-à-dire qu'elle empêche le pH de descendre trop rapidement au-delà de cette valeur.

Et selon l'importance des hydroxydes amorphes d'aluminium existant dans le sol, on peut faire une estimation de résistance potentielle à l'acidification du milieu.

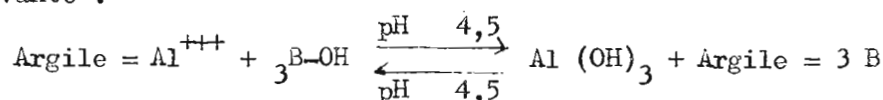
### III. L'ALUMINIUM ECHANGEABLE.

Lorsqu'on titre les extraits de la solution saline par une base (comme  $\text{K OH N/50}$  par exemple), on voit que l'aluminium extrait capte les ions  $\text{OH}^-$  apportés par la base. Donc, tant qu'il reste de l'aluminium ionique dans la solution, les ions  $\text{OH}^-$  ajoutés sont consommés et ne contribuent pas à faire augmenter le pH du milieu. L'aluminium dans ce cas joue donc un rôle de "tampon acide" empêchant ainsi le pH de monter au-dessus de 4,5.

Dans la pratique, en titrimétrie (voir les courbes des figures 11 et 12), le palier correspondant à la réaction de l'aluminium avec les ions  $\text{OH}^-$ , se situe à des pH assez peu différents entre les échantillons. Ces pH varient entre 4 et 5,2. On a déjà vu aussi que la réaction est assez lente.

sur les extraits à la solution de chlorure de potassium normal et elle est encore beaucoup plus lente, si on titre directement sur une suspension de sol qui donne des courbes titrimétriques très vagues et non interprétables. Mais avec les suspensions de sol, si on titre normalement comme sur les solutions d'extraction, et si on arrête la courbe à pH 10, après 3 heures de repos, le pH final tombera progressivement jusqu'à 6 environ. Cela semble dire que si on prend la peine de laisser beaucoup de temps à chaque apport de la solution basique, on pourra obtenir des paliers convenables comme dans les courbes de la figure 12. Mais la réalisation est très délicate ; le dosage sur les extraits à la solution de chlorure de potassium reflète assez bien le rôle de l'aluminium échangeable sur la résistance du sol à l'augmentation de pH.

Cette résistance à l'action des ions  $\text{OH}^-$  est due à la réaction suivante :



B étant un cation quelconque ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  ...).

De nombreux auteurs, comme PAVER et MARSHALL en 1934, MUCKERJEE en 1947, ont remarqué que la préparation des argiles = B donne toujours un mélange avec argile = Al. Et ce sont TCHERNOV en 1947 et COLEMAN et al. en 1960 qui ont démontré que les argiles = B pures peuvent s'auto-approvisionner très rapidement en aluminium échangeable pour redonner des Argiles = Al.

#### IV. CONCLUSION.

Les formes cristallines des produits alumineux sont responsables de la capacité d'échange et constituent en même temps une réserve en bases et en aluminium du sol.

Quant aux produits alumineux amorphes, vu qu'ils sont plus fragiles que les minéraux argileux, ils constituent une réserve potentielle du sol en anions  $\text{OH}^-$  qu'ils ne libéreront que quand les conditions du milieu pourront les dissoudre. La connaissance de la teneur du sol en produits alumineux amorphes permettra donc d'estimer le potentiel de résistance du sol à des attaques de substances acides.

Contrairement aux produits amorphes, l'aluminium échangeable joue plutôt le rôle de "tampon acide". Il se manifeste quand les conditions du milieu risquent de précipiter les ions aluminium pour donner des hydroxydes  $(Al(OH)_3)$  insolubles et une libération de 3 ions  $H^+$  dans le milieu. La connaissance de la teneur en aluminium échangeable permettra donc d'estimer le potentiel de résistance du sol à l'élévation du pH quand on apporte des bases. C'est le cas par exemple du problème de chaulage d'un sol acide qu'on verra plus loin, dans la partie consacrée à l'étude d'application d'engrais.

---

## CHAPITRE 6

---

### EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES DE CONSTITUANTS ALUMINEUX DANS QUELQUES PROFILS.

Il est intéressant de comparer l'évolution des différentes formes de constituants alumineux, avec celles des autres caractéristiques, pour essayer d'avoir une idée sur la tendance des transformations des produits alumineux au cours de la pédogénèse.

L'interprétation de chaque profil est accompagnée d'un graphique d'évolution des différentes caractéristiques à travers le profil, et d'un tableau de résultats d'analyses.

Les profils étudiés sont : CIA 4, RM 2, OY 16, et SAK 1. Ils sont tous acides et relativement désaturés. La description de ces profils est donnée dans le chapitre 3.

#### I. PROFIL CIA 4.

Sol ferrugineux, appauvri, à pseudo-gley en profondeur, sur granite à biotite et amphibole.

D'après la description morphologique, le profil se présente comme un sol induré qui est soumis à partir de l'horizon de surface, à un appauvrissement en argile et à un enrichissement en bases échangeables (Figure 17).

On n'observe pas de ventre d'accumulation dans les horizons profonds ; les légères variations de la teneur en argile sont dues probablement aux phénomènes d'induration ou de concrétionnement.

Le profil présente le phénomène d'enrichissement de bases échangeables vers les horizons de surface.

En comparant les courbes de bases échangeables et de la teneur en argile, on observe une évolution analogue, sauf pour l'horizon humifère où la teneur en argile diminue, alors que la somme des bases échangeables augmente considérablement.

Le pH est dans l'ensemble constant (de 5,1 à 4,9), sauf pour l'horizon humifère où il augmente brusquement pour donner une valeur de 6,3.

En ce qui concerne l'évolution des produits alumineux, on voit d'abord que la teneur en aluminium total, dans les analyses triacides de la fraction argileuse, est à peu près constante dans tous les horizons.

Par contre, pour les constituants alumineux cristallisés, on peut voir dans le diagramme de l'analyse thermique différentielle que la kaolinite présente des pics de dimension à peu près égale dans tous les horizons, sauf encore pour l'horizon humifère de surface où ils diminuent sérieusement. (Figure 18). Pour les minéraux accessoires illitiques, la présence est trop faible pour qu'on puisse faire des comparaisons de pics. Donc le profil ne contient presque exclusivement que de la kaolinite qui semble être moins bien cristallisée dans l'horizon de surface.

Pour les produits amorphes, la teneur augmente régulièrement vers la surface, mais lentement.

L'allure de la courbe de l'aluminium échangeable est analogue à celle des produits amorphes, c'est-à-dire qu'elle augmente régulièrement vers la surface, sauf dans l'horizon <sup>A11</sup> où elle est nulle par l'action du pH et de la teneur en bases échangeables.

Donc, en résumé, l'évolution des trois formes de constituants alumineux dans le profil CIA 4, semble indiquer que la kaolinite se dégrade dans l'horizon de surface. Par contre les formes amorphes augmentent régulièrement du bas du profil vers le haut. Quant à l'aluminium échangeable, il présente une évolution analogue à celle des produits amorphes, mais son augmentation est entravée par celle du pH et des bases échangeables de l'horizon de surface.

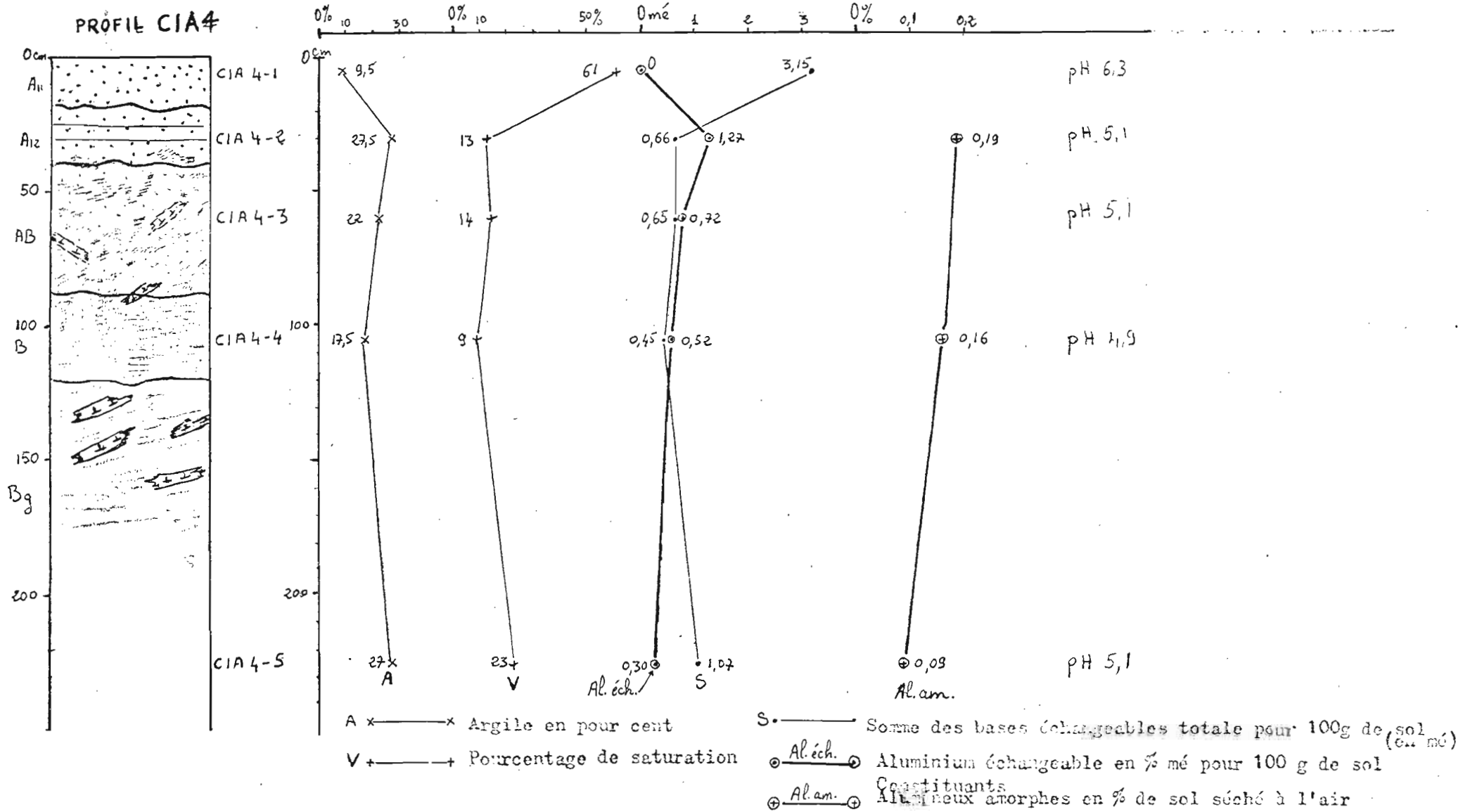


FIGURE 17. Evolution de diverses caractéristiques physico-chimiques à travers le profil CIA 4.



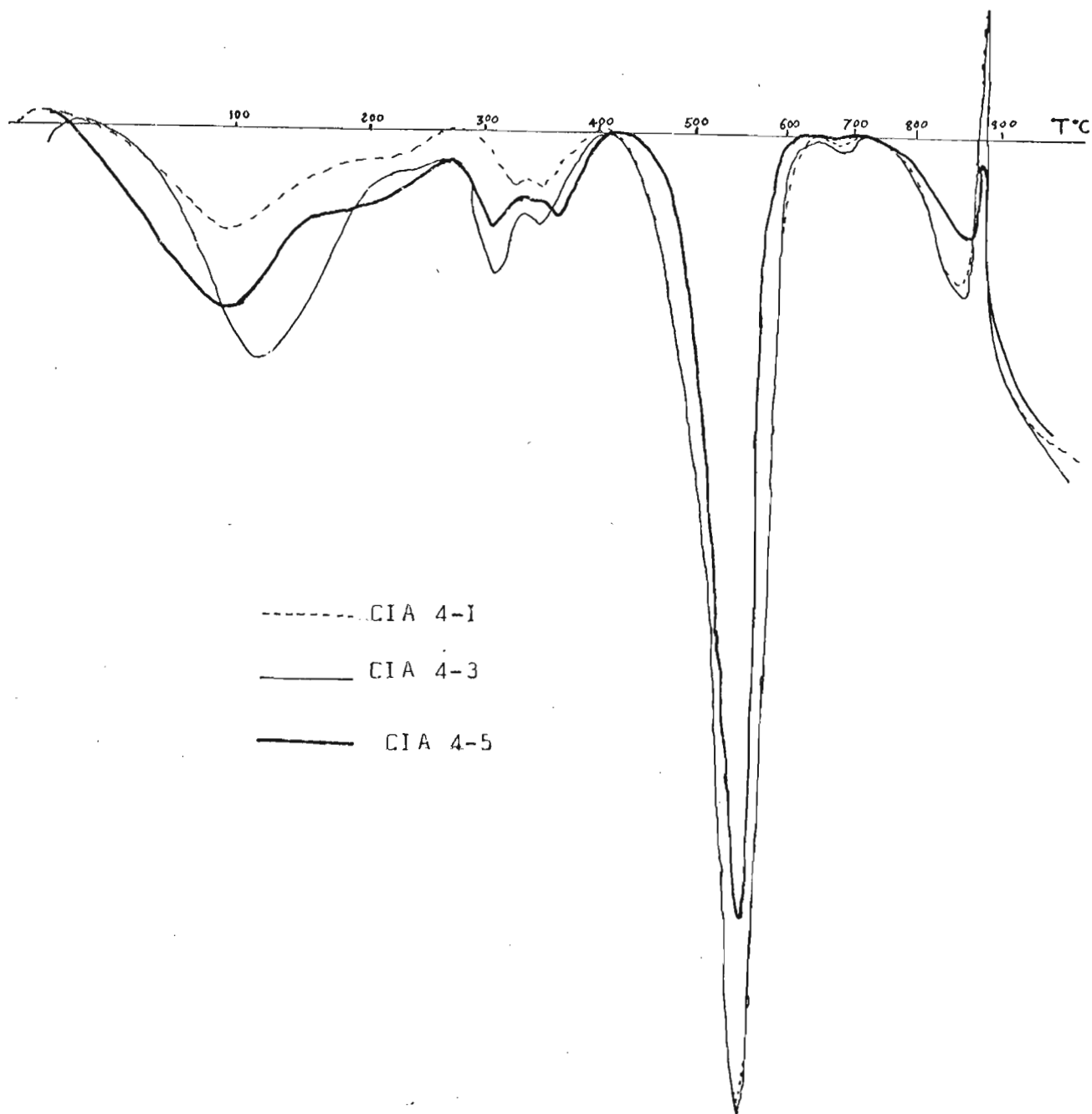


FIGURE 10 : Analyse thermique différentielle de la  
fraction argileuse des échantillons du  
profil CIA 4 .

TABEAU 9 : Fiche analytique du profil CIA 4

ANALYSE GRANULOMETRIQUE (en pourcent de sol séché à l'air - tamis 2mm)

ECHANTIL...	CIA 4-1	CIA 4-2	CIA 4-3	CIA 4-4	CIA 4-5
Horizon....	A <sub>11</sub>	A <sub>12</sub>	AB	B	Bg
Argile.....	9,5	27,5	22,8	17,5	27,0
Limon fin..	4,5	7,0	7,0	7,0	13,0
Limon gros..	6,2	6,5	4,9	4,4	7,3
Sable fin..	32,3	17,8	20,0	17,8	19,1
Sable gros..	45,5	38,6	44,5	51,9	31,5

MATIERE ORGANIQUE :

Carbone %..	7,18	6,56	2,51	0,96	0,62
Azote %....	0,43	0,41	0,22	0,12	0,08
C/N.....	16,6	16,1	11,6	7,8	7,8

ACIDITE ET ALCALINITE :

pH eau.....	6,3	5,1	5,1	4,9	5,1
pH KCl.....	5,2	4,4	4,6	4,7	4,6

BASES ECHANGEABLES (en mé. pour 100g de sol) :

Calcium....	1,93	0,45	0,33	0,30	0,90
Magnésium..	1,10	0,11	0,24	0,08	0,08
Potassium..	0,11	0,08	0,06	0,06	0,08
Sodium.....	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
S.....	3,15	0,66	0,65	0,45	1,07
T.....	5,20	5,20	4,75	5,00	4,60
V=S/T x100.	61	13	14	9	23

ANALYSES TRIACIDES sur la fraction argileuse en % de sol séché à l'air:

Perte feu	14,1	14,3	14,7	14,3	13,8
Résidu.....	1,25	0,70	0,55	0,60	0,80
SiO <sub>2</sub> .....	42,8	42,9	42,9	42,6	43,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	35,0	35,0	35,5	36,0	36,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	4,40	4,40	4,50	4,60	4,00
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1,12	0,95	0,94	0,90	0,94
MnO <sub>2</sub> .....	0,05	0,02	0,02	0,016	0,016
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	2,08	2,05	2,00	2,04
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	1,92	1,89	1,85	1,90

## II. PROFIL RM 2.

### Sol brun ferrallitique sur basalte.

D'après la description morphologique, c'est un sol assez jeune, vu qu'on trouve encore des débris de roche-mère jusqu'à 30 à 40 cm de la surface.

Le drainage externe est très bon, sous un climat assez pluvieux et à température douce.

L'analyse granulométrique (Tableau 10 et figure 19), montre un enrichissement d'argile du bas vers le haut (on peut remarquer qu'au niveau de l'échantillon RM 2-3, il y a une diminution importante de la teneur en argile ; les valeurs des autres fractions montrent que le phénomène de concrétionnement enrichit le milieu en sable sous forme de pseudo-sable, au détriment des argiles).

Sur la courbe des bases échangeables, on observe un appauvrissement des horizons de surface, bien que dans l'ensemble du profil, le degré de saturation soit très faible.

L'analyse triacide montre un départ progressif de la silice des horizons supérieurs, alors que l'aluminium total reste à peu près constant dans tout le profil malgré la fluctuation de la teneur en argile (ce qui rejoint l'hypothèse de la formation des pseudo-sables au détriment des argiles). Donc, on n'observe pas du tout de mouvement de migration de l'aluminium qui reste sur place sous une forme ou une autre.

Quant à l'aluminium échangeable, sa teneur augmente progressivement quand on considère le profil de bas en haut. Il en est de même pour les valeurs des produits alumineux amorphes. On peut remarquer donc que l'évolution de l'aluminium échangeable à travers ce profil n'est pas gênée par l'augmentation de pH et par l'enrichissement de bases échangeables des horizons de surface.

Quand aux produits alumineux cristallisés (Figure 20), on peut observer sur les diagrammes de l'analyse thermique différentielle, une diminution du pic de la kaolinite (bien que toujours prépondérante) et une augmentation de celui de la gibbsite, si on considère le profil de bas en haut.

Cette observation est confirmée par le calcul de la teneur de ces deux minéraux à partir des résultats d'analyse triacide et de leur formule respective ( $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  pour la kaolinite et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  pour la gibbsite).

En effet le calcul donne les valeurs suivantes :

<u>Echantillons</u>	<u>Kaolinite (g)</u>	<u>Gibbsite (g)</u>	<u>Kaolinite/Gibbsite</u>
RM 2-1	47,3	19,3	2,45
RM 2-2	50,3	18,0	2,78
RM 2-3	51,4	18,7	2,74
RM 2-4	59,8	6,4	9,34
RM 2-5	63,2	10,2	6,19

On voit donc que la kaolinite diminue du bas du profil vers le haut, au profit de la gibbsite.

En résumé, l'évolution de l'aluminium à travers le profil RM 2 est la suivante : la roche-mère basaltique, riche en aluminium, en s'altérant favorise la formation de la kaolinite et de la gibbsite. Vers la surface la kaolinite diminue au profit de la gibbsite, tandis que la teneur des produits alumineux amorphes augmente progressivement et de même pour l'aluminium échangeable quand on considère le profil de bas en haut.

### III. PROFIL OY 16.

Sol ferrallitique fortement désaturé, typique, faiblement appauvri, sur granite à muscovite (Tableau 11 et figure 21).

C'est un sol développé sous un climat pluvieux et chaud (température moyenne de  $25^{\circ}\text{C}$ ) et sur un terrain relativement plat (pente de 1,5 %) supportant une végétation de type savane arbustive.

L'analyse granulométrique montre un appauvrissement en argiles pour les deux horizons de surface, c'est-à-dire jusqu'à 30 cm de profondeur environ. A partir de ces deux horizons, la teneur en argile est importante et à peu près constante (les petites variations sont dues surtout au phénomène de formation de pseudo-sable).

Le dosage des bases échangeables montre une évolution contraire à celle de la teneur en argile. En effet, elle est importante en  $A_1$ , puis diminue progressivement jusqu'au niveau de l'échantillon OY 16-4 pour remonter ensuite très légèrement.

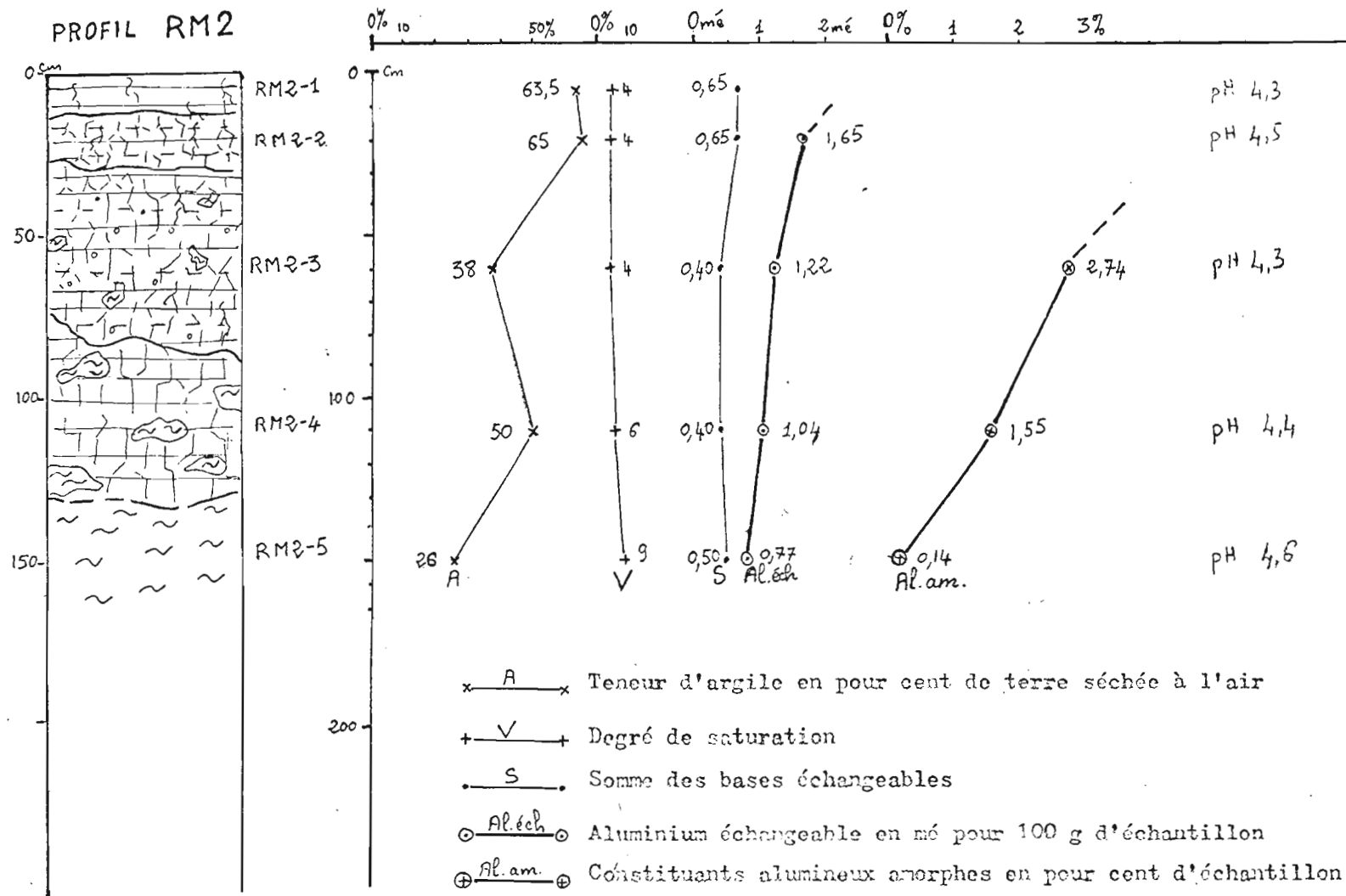


FIGURE 19. Evolution de diverses caractéristiques physico-chimiques à travers le profil RM 2

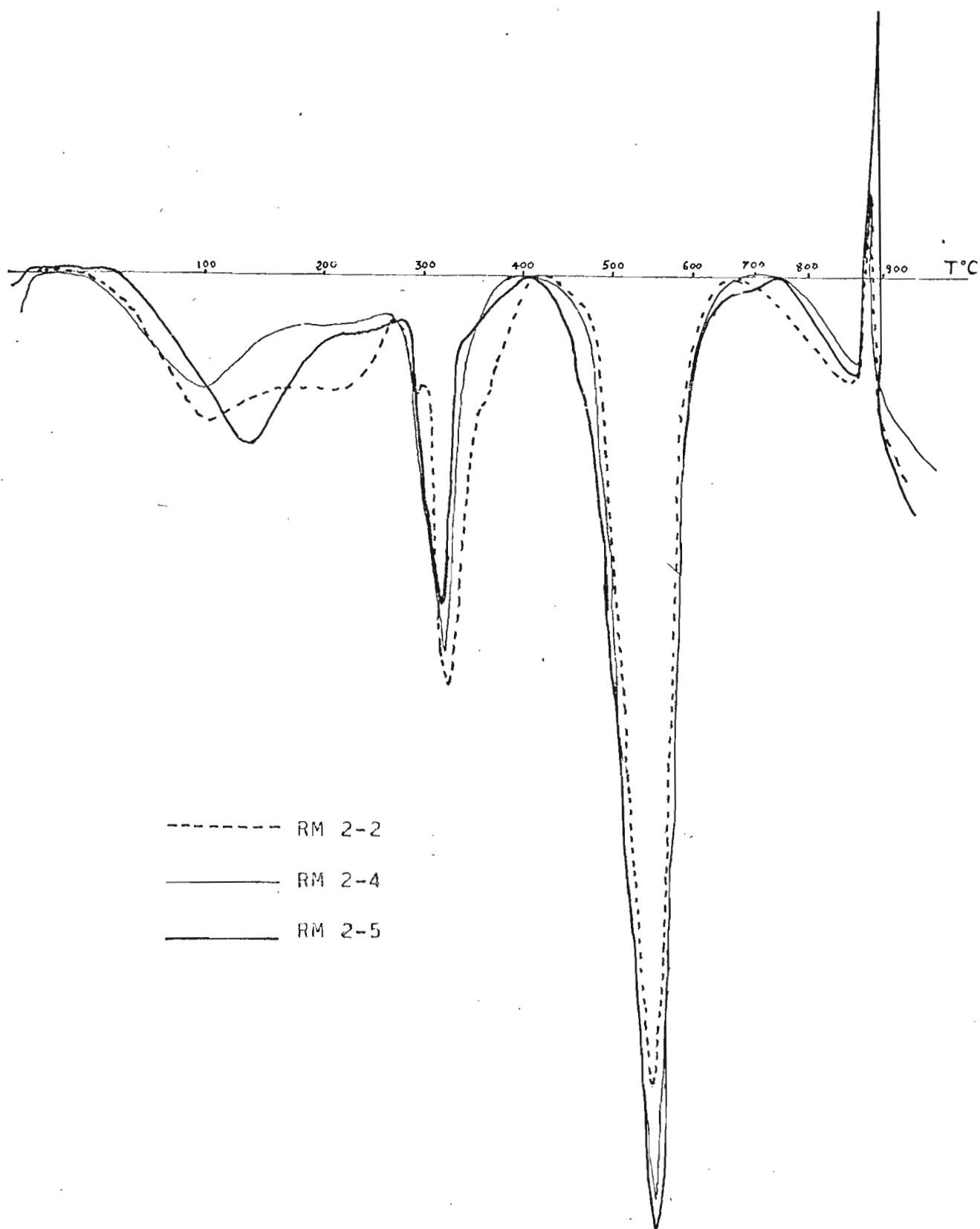


FIGURE 20 : Analyse thermique différentielle de la  
fraction argileuse des échantillons  
du profil RM 2- .

TABLEAU IQ :Fiche analytique du profil RM 2

ANALYSE GRANULOMETRIQUE (en pourcent de sol séché à l'air-tamis 2mm

ECHANTILLON	RM 2-1	RM 2-2	RM 2-3	RM 2-4	RM 2-5
Refus.....	Trace	Trace	0,6	3,3	16,6
Argile....	63,5	65,0	38,0	50,0	26,0
Limon fin.	18,5	18,5	18,0	27,0	32,5
Limon gros	5,6	5,3	10,0	12,4	14,3
Sable fin.	1,1	1,2	25,5	4,3	6,6
Sable gros	2,2	1,9	3,0	4,6	19,4
Mat. Org..	6,6	5,6	3,1	trace	trace
Humidité..	2,5	2,5	2,4	1,7	1,2

MATIERE ORGANIQUE :

Carbone%...	3,82	3,27	1,79	---	---
Azote°%....	1,98	1,92	0,98	---	---
C/N.....	19,3	16,9	18,3	---	---

ACIDITE ET ALCALINITE :

pH eau.....	4,3	4,5	4,3	4,4	4,6
pH KCl.....	4,2	4,3	4,4	4,5	4,4

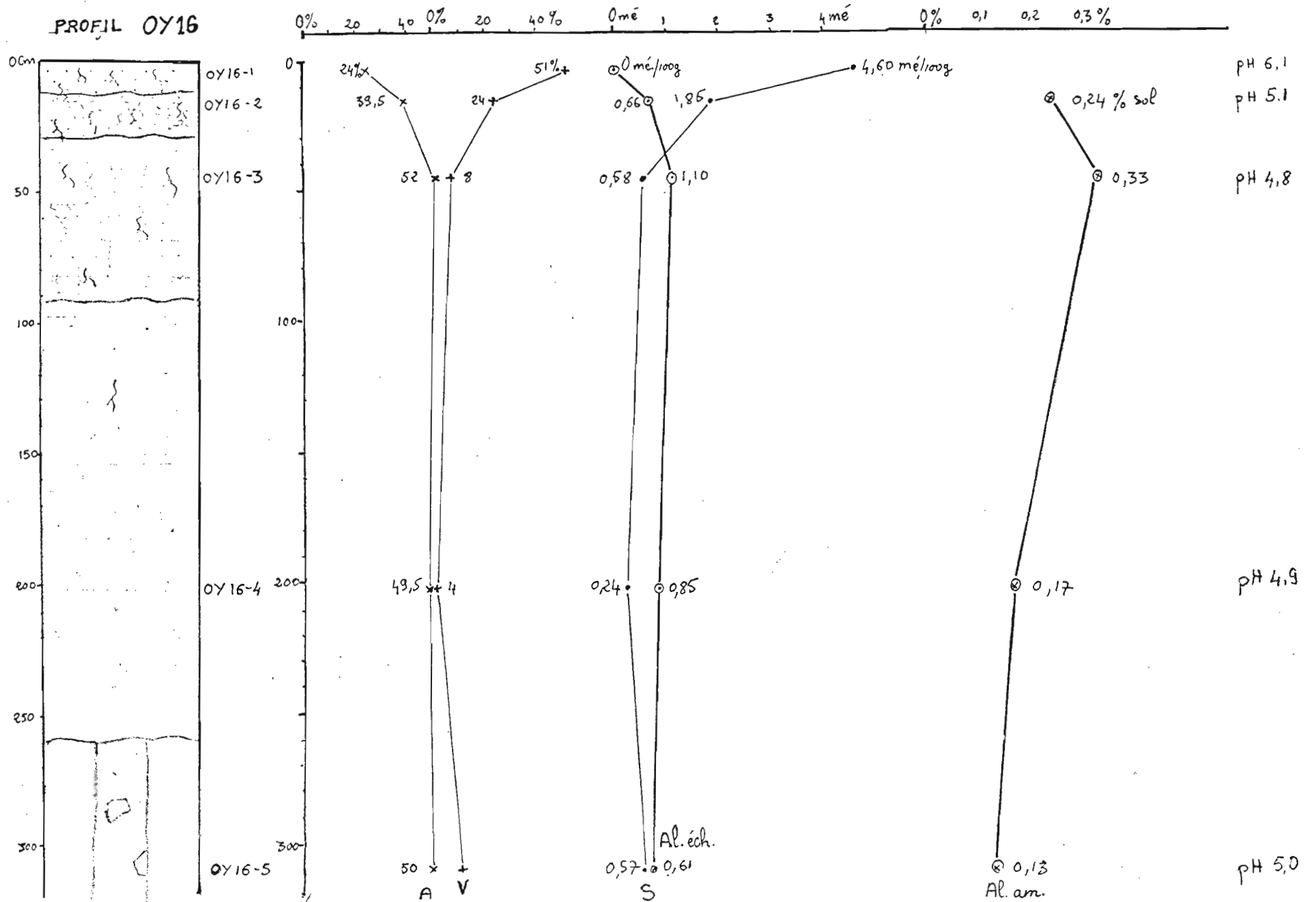
BASES ECHANGEABLES (en mé. pour 100g de sol)

Calcium....	0,15	0,25	0,10	0,15	0,20
Magnésium..	0,30	0,20	0,20	0,15	0,20
Potassium..	0,20	0,15	0,05	0,05	0,05
Sodium.....	trace	0,05	0,05	0,05	0,05
S .....	0,65	0,65	0,40	0,40	0,50
T .....	17,60	16,40	10,40	7,20	4,85
V=S/T x100.	4	4	4	6	9

ANALYSES TRIACIDES (en pourcent de sol séché à l'air)

	RM 2-5 (refus)					
Perte au feu	19,55	18,40	17,05	14,10	12,65	24,85
Résidu.....	4,10	3,30	2,90	1,95	1,60	1,05
SiO <sub>2</sub> .....	22,00	23,40	23,90	27,60	29,40	10,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31,35	31,70	32,50	32,50	31,75	45,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19,00	19,05	20,05	19,90	19,90	17,90
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,65	2,95	3,05	3,65	4,20	0,30
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	1,19	1,25	1,24	1,45	1,57	0,40
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	0,85	0,90	0,89	1,04	1,12	0,32

Figure 21. Titre et Légende : voir Figure 19.





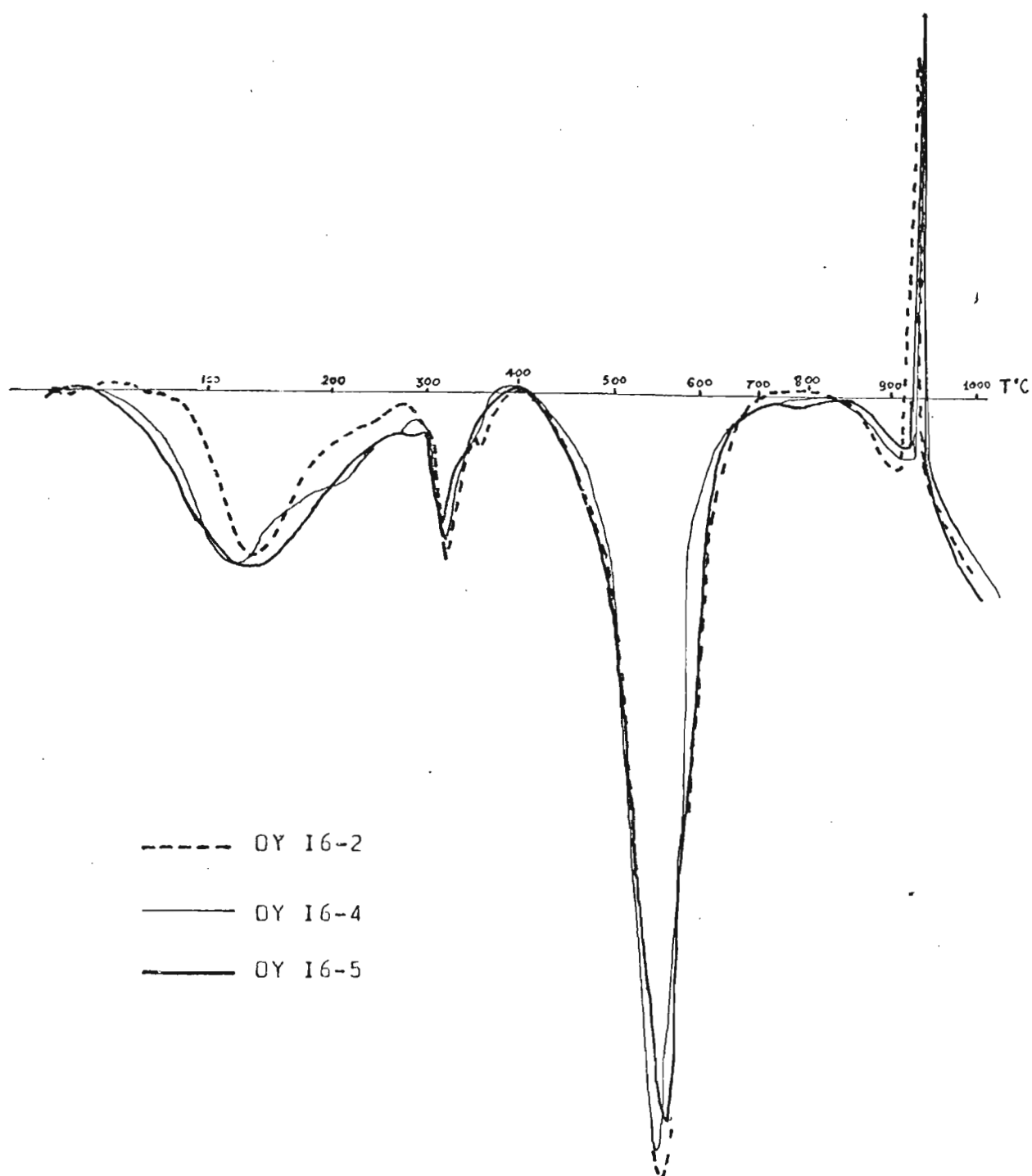


FIGURE 22 : Analyse thermique différentielle de la  
fraction argileuse des échantillons du  
profil OY 16 .

TABLEAU II : Fiche analytique du profil OY 16

ANALYSE GRANULOMETRIQUE (en pourcent de terre séchée à l'air-2mm)

ECHANTIL...	OY 16-1	OY 16-2	OY 16-3	OY 16-4	OY 16-5
Refus.....	0,6	0	2,3	3,8	9,5
Argile.....	24,0	39,5	52,0	49,5	50,0
Limon fin..	6,5	7,0	1,5	5,5	7,0
Limon gros..	5,0	6,5	3,5	4,0	6,5
Sable fin..	42,5	28,5	26,5	25,5	21,5
Sable gros..	18,4	15,5	14,1	13,1	12,7
Mat. Org..	2,2	1,4	0,9	0,3	0,3
Humidité...	1,4	1,6	1,5	2,1	2,0

MATIERE ORGANIQUE :

Carbone %...	1,29	0,79	0,51	0,16	0,20
Azote %.....	0,83	0,63	0,56	0,26	0,27
C/N.....	15,6	12,6	9,1	6,2	7,5

ACIDITE ET ALCALINITE :

pH eau....	6,1	5,1	4,8	4,9	5,0
pH KCl....	5,3	4,4	4,3	4,4	4,4

BASES ECHANGEABLES (en mé.pour 100g de sol) :

Calcium....	2,65	1,28	0,46	0,15	0,46
Magnésium..	1,68	0,46	0,06	0,05	0,05
Potassium..	0,26	0,10	0,05	0,03	0,04
Sodium.....	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
S .....	4,60	1,85	0,58	0,24	0,57
T .....	9,00	7,85	7,25	5,50	5,35
V=S/T x100.	51	24	8	4	11

ANALYSES TRIACIDES (en pourcent de terre séchée à l'air- tamis 2mm)

						Frac. <2μ	
						OY 16-3	OY 16-5
Perte feu..			7,75		7,65	13,65	13,85
Résidu.....			44,70		41,60	0,30	0,40
SiO <sub>2</sub> .....			15,65		17,05	35,45	35,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....			18,00		19,00	31,00	31,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....			10,25		11,25	15,25	15,25
TiO <sub>2</sub> .....			1,40		1,60	1,77	1,70
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .			1,48		1,52	1,93	1,92
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..			1,08		1,10	1,47	1,46

Il y a donc deux actions différentes dans le profil : appauvrissement en argile et enrichissement en bases échangeables des horizons de surface. Ces actions se font sentir sur les deux horizons de surface.

Quant aux analyses triacides faites sur deux échantillons profonds (OY 16-3 et OY 16-5), ainsi que sur leur fraction argileuse, on remarque tout d'abord une plus grande libération d'aluminium par rapport à la silice sur les échantillons entiers que sur la fraction argileuse. Cela est dû peut-être à ce que les minéraux secondaires riches en aluminium se trouvent surtout dans les fractions granulométriques autres que l'argile.

L'évolution de l'aluminium se fait donc de la façon suivante dans le profil OY 16 de bas en haut.

L'aluminium échangeable augmente progressivement jusqu'au niveau de l'échantillon OY 16-3. Puis, de là, il y a une diminution jusqu'à zéro à la surface, tandis que les bases échangeables augmentent ainsi que le pH.

Pour l'aluminium amorphe, il augmente en décrivant un petit ventre d'accumulation vers l'horizon de l'échantillon OY 16-3.

Les diagrammes de l'analyse thermique (Figure 22), montrent une dégradation progressive de la kaolinite, tandis que la gibbsite faible en profondeur, augmente fortement vers la surface comme le cas du profil RM 2 précédent. Cette observation est confirmée par le calcul de la teneur de la kaolinite et de la gibbsite à partir des résultats d'analyse triacide sur des échantillons entiers. On a trouvé pour OY 16-3, 33,1 g de kaolinite pour 7,5 g de gibbsite, alors que pour OY 16-5, on a 36,6 g de kaolinite pour 6,9 g de gibbsite.

En résumé, on peut souligner que c'est un sol appauvri en argile, légèrement désaturé et où la kaolinite est prépondérante à côté d'un peu de gibbsite qui augmente vers la surface aux dépens de la première.

Les hydroxydes d'alumine amorphes augmentent régulièrement vers la surface. Quant à l'aluminium échangeable, la tendance est la même que pour les produits amorphes si elle n'est pas gênée par l'augmentation de pH et de bases échangeables vers les horizons supérieurs.

#### IV. PROFIL SAK 1.

##### Sol faiblement ferrallitique hydromorphe sur roche métamorphique

(Tableau 12, Figure 23)

Le sol se développe sous un climat chaud, assez pluvieux, et sur une roche-mère acide. La végétation est du type de la savane plus ou moins arbustive.

C'est un sol relativement jeune, vu que la roche-mère est à 3 m de profondeur ; des débris sont observables jusqu'à 1 m 50.

La description morphologique montre un sol très lessivé avec une zone d'accumulation d'argile vers 100 à 150 cm de profondeur. Cette zone est séparée des horizons lessivés humifères par une bande riche en éléments grossiers, quartzeux et en concrétions. En-dessous de l'horizon B argileux, se trouve l'horizon BC moins argileux et riche en débris de roche-mère altérée.

Sur les analyses granulométriques, on constate en effet le ventre d'accumulation d'argile vers 70 à 150 cm de profondeur.

La courbe de la somme des bases échangeables présente un faible ventre d'accumulation vers 1 m de profondeur, mais l'horizon de surface en est encore nettement plus riche.

L'analyse triacide donne les rapports Silice/Alumine relativement constants et qui se rapprochent de 2, sauf pour les deux premiers horizons où la silice est nettement plus importante (cela est dû probablement à l'erreur de l'analyse, vu que ces échantillons sont très pauvres en argile et que les analyses minéralogiques n'ont pas montré la présence d'autres minéraux que la kaolinite).

Pour les autres horizons plus profonds, les analyses thermiques différentielles et aux rayons X révèlent la présence presque exclusive de la kaolinite. Les illites à l'état de trace sont décelées par les rayons X dans les deux derniers horizons.

La courbe d'aluminium échangeable semble montrer plutôt un phénomène d'appauvrissement des horizons de surface. Sa teneur dans les horizons profonds est assez élevée et à peu près constante (1,60 mé pour 100 g de sol).

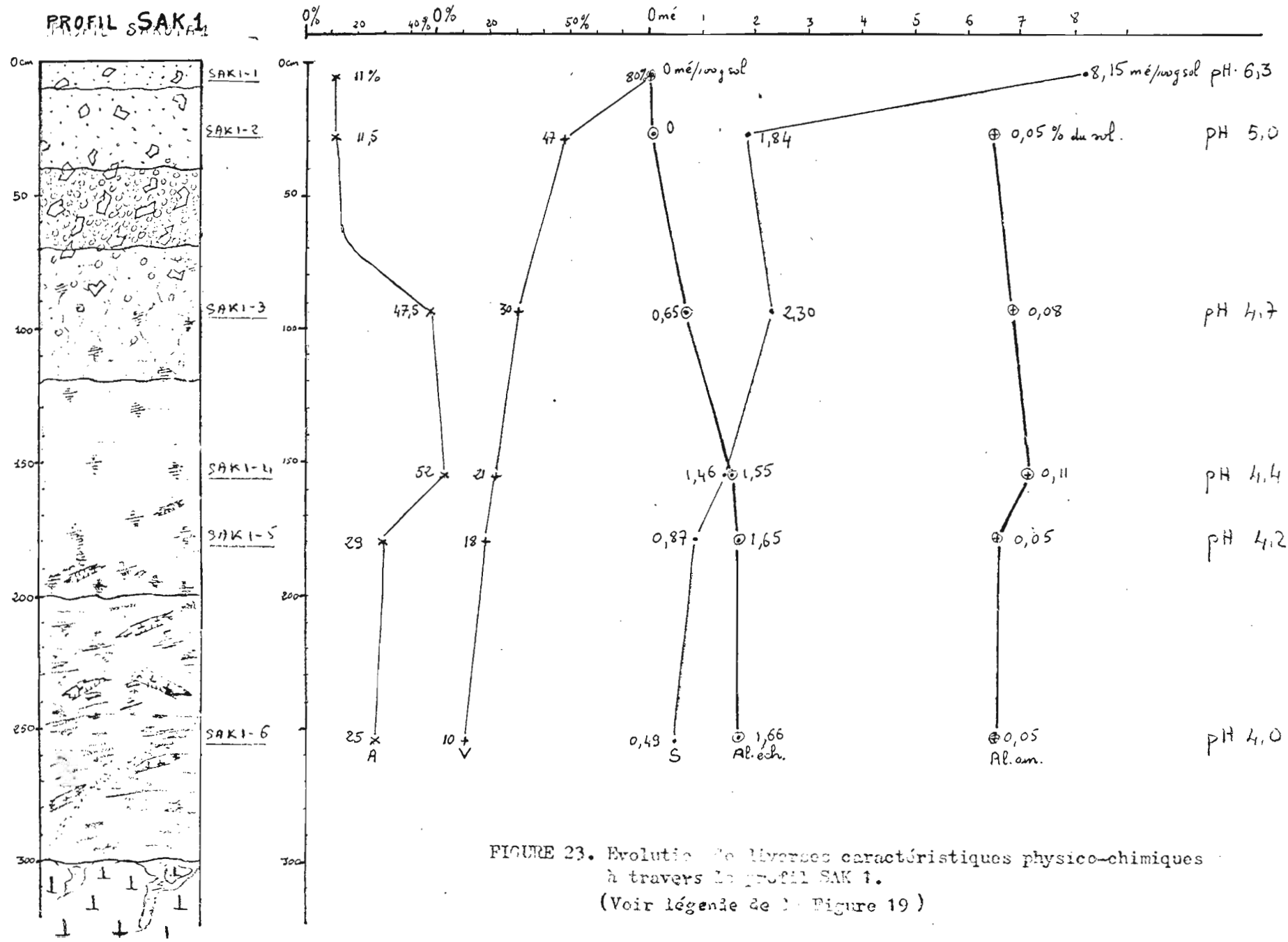


FIGURE 23. Evolution de diverses caractéristiques physico-chimiques à travers le profil SAK 1.  
(Voir légende de la Figure 19)

TABLÉAU I2: Fiche analytique du profil SAK I ;  
Sol ferrallitique sur roche métamorphique .

ANALYSE GRANULOMETRIQUE : en pourcent de sol séché à l'air (tamis 2mm)

ECHANTILLON Refus .....	SAKI-1 0,6	SAKI-2 10,1	SAKI-3 1,3	SAKI-4 0,1	SAKI-5 Trace	SAKI-6 Trace
Argile....	11,0	11,5	47,5	52,0	29,0	25,0
Limon fin..	8,5	8,5	9,0	10,5	17,5	19,0
Limon gros..	12,5	11,0	9,0	7,0	10,5	11,5
Sable fin..	29,0	34,0	14,0	15,0	16,5	16,0
Sable gros..	34,3	33,4	18,4	13,3	23,1	27,2
Mat.Org....	3,6	0,6	0,4	0,3	0,1	0,1
Humidité...	1,1	0,5	1,7	1,9	1,3	1,2

MATIERE ORGANIQUE :

Carbone.%..	2,06	0,35	0,25	0,16	0,06	0,05
Azote(% <sub>o</sub> )..	1,52	0,24	0,26	0,23	0,10	0,10
C/N.....	13,6	14,6	9,5	6,9	5,8	4,8

ACIDITE ET ALCALINITE ;

pH eau.....	6,3	5,0	4,7	4,4	4,2	4,0
pH KCl.....	5,9	4,4	4,2	4,2	4,1	4,1

BASES ECHANGEABLES (mé. pour 100g de sol) :

Calcium....	5,86	0,44	0,73	0,59	0,10	0,10
Magnésium..	2,05	1,17	1,32	0,73	0,59	0,29
Potassium..	0,19	0,16	0,18	0,11	0,15	0,07
Sodium.....	0,05	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03
S.....	8,15	1,84	2,30	1,46	0,87	0,49
T.....	10,25	3,89	7,61	7,08	4,76	4,80
V = S/Tx100.	80	47	30	21	18	10

ANALYSES TRIACIDES (en Pourcent de sol séché à l'air - Tamis 2mm)

Perte au feu	5,05	2,55	8,20	9,30	6,95	6,70
Résidu.....	84,10	83,25	38,90	32,45	44,25	48,70
SiO <sub>2</sub> .....	5,30	7,75	25,50	28,80	24,35	22,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,40	4,10	21,20	24,00	20,60	18,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,90	1,50	4,60	4,20	3,00	3,80
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,15	0,12	0,28	0,27	0,15	0,13
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	2,66	3,20	2,03	2,03	2,00	2,03
SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ...	2,26	2,61	1,78	1,83	1,83	1,85

La diminution, puis l'élimination de l'aluminium échangeable vers les horizons de surface sont dues à l'augmentation du pH et des bases échangeables.

La courbe des produits alumineux amorphes est peu significative parce que la teneur est trop faible.

En résumé, bien que l'évolution de la teneur en argile de la somme des bases échangeables soit différente de celle du profil OY 16, la répartition des produits alumineux amorphes, ainsi que de l'aluminium échangeable est analogue à ce dernier sol, c'est-à-dire que les produits amorphes ont tendance à augmenter progressivement vers la surface, ainsi de même pour l'aluminium échangeable si celui-ci n'est pas gêné par les évolutions de pH et des bases échangeables.

## V. CONCLUSION.

Sur les quatre sols étudiés, d'après les données morphologiques, on peut en distinguer trois qui sont relativement jeunes (SAK 1, CIA 4, et RM 2) et un assez ancien (OY 16).

Parmi les trois premiers, deux sont développés sur des roches-mères acides comme le profil SAK 1 sur roche métamorphique et le profil CIA 4 sur granite. Le profil RM 2 est le plus jeune des trois et la roche-mère est du basalte riche en aluminium.

Dans les profils SAK 1 et CIA 4, l'aluminium échangeable tend à augmenter vers la surface si les conditions de pH et de teneur en bases échangeables sont favorables ( $\text{pH} \leq 5$  et  $V \leq 30\%$ ). Pour des conditions contraires (surtout dans les horizons de surface), l'aluminium échangeable diminue et peut arriver même jusqu'à zéro dans l'horizon humifère. Tandis que les teneurs des produits alumineux amorphes, qui sont généralement peu élevées, tendent à augmenter du bas vers le haut du profil. Les constituants alumineux cristallisés ne comprennent presque exclusivement que de la kaolinite. La présence d'illite est décelable à l'état de trace dans les horizons profonds. Dans l'ensemble du profil, la kaolinite est bien cristallisée.

Le profil RM 2 n'a pas encore subi l'action d'enrichissement de bases échangeables à la surface ; de sorte que les courbes de la somme des bases échangeables et du degré de saturation sont bien régulières.

Le basalte étant riche en aluminium, sa décomposition favorise la formation de la kaolinite et de la gibbsite. Cette dernière, bien que nettement plus faible, voit sa teneur augmenter lentement vers les horizons de surface aux dépens de la kaolinite.

Les évolutions de l'aluminium échangeable et des produits alumineux amorphes, donnent des courbes types. Si on considère le profil de bas en haut, la courbe augmente progressivement jusqu'à la surface (les évolutions de pH et du degré de saturation lui étant favorables jusqu'aux horizons humifères).

Pour OY 16, le profil se développe sur une roche acide (granite). Il est relativement plus ancien que les précédents. Le sol subit le phénomène d'enrichissement de bases échangeables et l'augmentation de pH des horizons de surface ; ce qui a comme conséquence une diminution de la courbe de l'aluminium échangeable à partir de l'horizon OY 16-3.

Quant à l'évolution des produits alumineux amorphes, elle augmente régulièrement du bas vers le haut du profil.

Pour les produits alumineux cristallisés, on peut observer la même tendance que pour le profil RM 2, c'est-à-dire que la kaolinite diminue vers la surface au profit de la gibbsite.

Donc de l'étude d'évolution des trois formes de produits alumineux ci-dessus, on peut remarquer que les courbes de l'aluminium échangeable et des produits alumineux amorphes, ne présentent pas de ventre d'accumulation ; au contraire, elles tendent plutôt à augmenter vers le haut du profil. Par contre l'évolution de la courbe des produits cristallisés de la fraction inférieure à deux microns (fraction argileuse), peut décrire une zone d'accumulation comme pour le profil SAK 1.



QUATRIEME PARTIE

---

## CHAPITRE 7

---

### ESSAIS D'ELIMINATION DE L'ALUMINIUM ECHANGEABLE

#### PAR APPLICATION D'ENGRAIS

Parmi les trois formes de constituants alumineux du sol décrites plus haut, seul l'aluminium échangeable a une action néfaste sur les plantes. Les constituants alumineux amorphes sont plutôt bénéfiques du fait que leur présence empêche le pH de descendre rapidement lors de l'attaque du sol par des substances acides organiques ou minérales produites au cours de la pédogénèse. Ainsi, lorsqu'on veut résoudre le problème de toxicité de l'aluminium pour la plante, on cherche à agir sur la forme échangeable, en essayant de l'immobiliser définitivement en la transformant en une autre forme.

L'aluminium échangeable peut être éliminé des sites d'échange et de la solution du milieu, par sa transformation en divers phosphates et en hydroxydes d'aluminium qui sont tous très peu solubles.

Les engrais utilisés pour ces essais sont : le phosphate monopotassique ( $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ), la chaux vive ( $\text{CaO}$ ) et le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ). Ces engrais sont d'abord utilisés séparément, puis sous forme combinée entre le phosphate monopotassique et la chaux.

Ces essais ont pour but principal de voir l'action des engrais sur l'aluminium échangeable. Les résultats obtenus pourront aussi donner une certaine idée sur les différentes formes de liaison de l'aluminium extrait par la solution de chlorure de potassium normal.

Les échantillons utilisés sont au nombre de six correspondant à des horizons de surface et de moyenne profondeur : RM 2-3, OY 16-2, OY 16-3, SAK 1-3, YAPO 1-1 et YAPO 1-2.

## I. APPLICATION DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE.

### 1. Modalité des essais.

Le phosphate monopotassique utilisé a une pureté de 95 %.

Les doses essayées sont de : 0, 0,5, 0,8, 1,0 et 1,5 tonnes à l'hectare qui est calculé sur une épaisseur de terre de 30 cm. Ce qui fait pour 5 g d'échantillon un apport de :

0 ml de solution de phosphate (à 1g par litre) pour le témoin

2,1 ml	"	"	"	pour la dose de 0,5 t/ha
3,4 ml	"	"	"	" " 0,8 t/ha
4,2 ml	"	"	"	" " 1,0 t/ha
6,3 ml	"	"	"	" " 1,5 t/ha

Une fois l'engrais ajouté, les échantillons sont humectés à la capacité de rétention. On les laisse sécher à l'air ambiant. On répète plusieurs fois l'opération d'humectation et de séchage, pendant trois semaines. Après quoi, les échantillons séchés sont prêts à subir les opérations d'extraction d'aluminium échangeable avec la solution de chlorure de potassium normal, non tamponnée.

On mesure sur les extraits, le pH et la teneur en aluminium.

### 2. Résultats.

Les valeurs trouvées (tableau 13) des différents traitements, montrent donc que le phosphate monopotassique a une action positive dans l'élimination de l'aluminium échangeable. L'extraction de ce dernier par la solution saline diminue progressivement quand on augmente la dose d'engrais de 0,5 à 1,5 tonnes à l'hectare, soit de 0,308 à 0,930 mé d'ions  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  pour 100 g d'échantillon.

ECHANT.	VALEURS MESUREES	DOSES DE PHOSPHATE ( $PO_4H_2K$ )				
		Témoins	0,5t/ha	0,8t/ha	1,0t/ha	1,5t/ha
RM 2-3	Al. échan. (mé) pour 100g	1,38	1,12	1,08	0,97	0,63
	Al.éch.fixé(*)	----	28,3	23,6	22,2	23,5
	pH du filtrat	4,38	4,48	4,46	4,48	4,44
OY 16-2	Al.éch.en mé. pour 100g	0,70	0,48	0,34	0,36	0,30
	Al.éch.fixé(*)	----	23,9	28,3	18,4	14,4
	pH du filtrat	4,36	4,33	4,39	4,33	4,39
OY 16-3	Al.éch.en mé. pour 100g	1,02	0,99	0,82	0,76	0,67
	Al.éch.fixé(*)	----	3,3	15,7	14,1	12,6
	pH du filtrat	4,34	4,31	4,42	4,30	4,30
SAK 1-3	Al.éch.en mé. pour 100g	0,55	0,52	0,54	0,48	0,42
	Al.éch.fixé(*)	----	3,3	0,8	3,8	4,7
	pH du filtrat	4,14	4,08	4,08	4,14	4,14
YAPO 1-1	Al.éch.en mé. pour 100g	2,24	1,80	1,72	1,62	1,42
	Al.éch.fixé(*)	----	47,8	40,9	33,5	29,6
	pH du filtrat	3,82	3,82	3,78	3,72	3,72
YAPO 1-2	Al.éch.en mé. pour 100g	2,19	1,89	1,81	1,74	1,56
	Al.éch.fixé(*)	----	32,6	29,9	24,3	22,7
	pH du filtrat	4,07	4,01	4,01	3,98	3,96

TABLEAU 13: Résultats d'action de phosphate sur l'  
aluminium échangeable..

(\*) = Aluminium échangeable fixé par le  
phosphate en pourcent de  $PO_4H_2K$  apporté.

Ce résultat rejoint la constatation faite par HASEMAN et al. en 1950 et RANDALL et al. en 1963 ; ces auteurs ont trouvé que l'enlèvement d'aluminium échangeable diminue la fixation du phosphore.

La réaction entre le phosphate et l'aluminium échangeable semble donc possible. Mais on peut se demander sous quelle forme le phosphate monopotassique agit-il avec l'aluminium ? Sur ce point, il y a une littérature abondante, notamment de SWENSON et al. en 1949 et de GASTUCHE et al. en 1963. SWENSON a constaté que dans la zone comprise entre pH 4 et 3,5, le phosphate se trouve surtout sous forme  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  ; ce qui correspond à peu près à notre cas, puisque le pH mesuré dans les extraits est voisin de 4. D'autant plus que GASTUCHE a observé que les ions  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  se forment plus facilement dans une solution à faible concentration de phosphate.

Les ions  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  en réagissant avec l'aluminium peuvent donner à long terme, selon TAYLOR et GURNEY (1964) un produit ressemblant plus aux taranakites \* qu'aux variscites ( $\text{PO}_4\text{Al}, 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Mais tout ce qu'on peut dire ici, après trois semaines d'apport de phosphate monopotassique, c'est qu'on obtient un produit peu soluble, mais qui est extractible par l'acide chlorhydrique à 1 %.

L'aluminium échangeable supposé fixé par le phosphate, et exprimé en pour cent de la dose de ce dernier, est variable selon les échantillons et diminue progressivement quand on augmente la dose de phosphate.

L'efficacité du phosphate sur l'aluminium échangeable est donc variable suivant les échantillons. La part de phosphate qui est supposée réagir avec l'aluminium échangeable, passe de moins 1 % pour SAK 1-3 à plus de 40 % pour YAPO 1-1. Cette variation semble liée aux valeurs d'aluminium échangeable exprimées en milliéquivalents pour 100 g d'argile (voir tableau 8), donc à la richesse de l'argile en aluminium échangeable. En effet, le pourcentage de phosphate qui participe à l'immobilisation de l'aluminium échangeable, est plus ou moins élevé suivant que les échantillons présentent des argiles plus ou moins riches en aluminium échangeable. Tout se passe comme s'il y a deux ensembles de force de liaison d'intensité différente, de l'aluminium échangeable, sur les complexes. Et plus l'argile est riche en aluminium extractible par la solution saline, plus l'ensemble de l'aluminium à force de liaison d'intensité faible est grand. Cette constatation semble être appuyée par le fait que le pourcentage de phosphate qui contribue à la

\*  $\left[ \text{K Al}_2 (\text{PO}_4)_2 2 (\text{OH}) 2 \text{H}_2\text{O} \right]$

fixation de l'aluminium échangeable diminue progressivement quand on augmente la dose d'engrais, comme si la fraction de l'aluminium échangeable, la plus "labile" est rapidement captée par les ions phosphate et la fraction qui reste est beaucoup plus difficilement captée par le phosphate, d'où une diminution d'efficacité de ce dernier.

On peut s'interroger ensuite sur la destination de la fraction de phosphate qui ne réagit pas avec l'aluminium échangeable !!! D'après FRIED et al. en 1955 et HEMWALL en 1957, la réaction du phosphate sur les hydroxydes d'aluminium amorphes est possible et qu'elle est même très rapide (30 minutes).

On peut donc conclure que l'aluminium échangeable peut réagir avec le phosphate monopotassique pour donner des produits peu solubles. Le phosphate ne réagit pas en priorité avec l'aluminium échangeable puisque une plus grande partie va réagir avec d'autres produits (minéraux argileux, hydroxydes cristallisés ou amorphes).

L'apport de phosphate monopotassique seul peut donc diminuer la teneur d'aluminium échangeable d'un sol. Mais il ne semble pas avoir une action sur le pH, puisque sur les solutions extraites des échantillons traités, ont pratiquement la même acidité que sur l'extrait témoin.

Autrement dit, la phosphate monopotassique agit sur l'acidité potentielle du sol et peut ne pas avoir d'influence sur l'acidité du sol due à des ions hydrogène.

## II. APPLICATION D'ENGRAIS POTASSIQUE ( $\text{KNO}_3$ ).

### 1. Modalité des essais.

Elle est analogue aux essais précédents. La dose est du même ordre c'est-à-dire de 0; 0,5; 0,8; 1,0 et 1,5 t à l'hectare.

### 2. Résultats (tableau 14).

Dans l'ensemble; l'apport de nitrate de potassium ne semble pas agir sur l'aluminium échangeable, ni sur le pH des solutions filtrées. On observe quand même une légère diminution de l'aluminium échangeable quand on augmente la dose de nitrate de potassium, mais la différence avec le

ECHANTI.	VALEURS MESUREES	DOSES DE NITRATE DE POTASSIUM (KNO <sub>3</sub> )				
		Témoin	0,5t/ha	0,8t/ha	1,0t/ha	1,5t/ha
RM 2-3	Al.éch.en mé. pour 100g	1,38	1,59	1,35	1,44	1,38
	pH du filtrat	4,38	4,39	4,39	4,38	4,39
OY 16-2	Al.éch.en mé. pour 100g	0,70	0,72	0,72	0,66	0,66
	pH du filtrat	4,36	4,32	4,32	4,31	4,42
OY 16-3	Al.éch.en mé. pour 100g	1,02	0,97	0,96	0,84	0,84
	pH du filtrat	4,34	4,33	4,34	4,32	4,36
SAK 1-3	Al.éch.en mé. pour 100g	0,55	0,54	0,52	0,48	0,46
	pH du filtrat	4,14	4,10	4,08	4,09	4,10
YAPO 1-1	Al.éch.en mé. pour 100g	2,24	2,05	2,04	2,05	2,10
	pH du filtrat	3,82	3,88	3,84	3,82	3,80
YAPO 1-2	Al.éch.en mé. pour 100g	2,19	2,13	1,98	2,07	2,02
	pH du filtrat	4,07	4,06	4,11	4,06	4,10

TABLEAU I4 : Résultats du traitement au nitrate de potassium sur l'aluminium échangeable.

témoin est trop faible pour qu'on puisse en tenir compte.

Cela confirme donc que le potassium est sans effet dans les essais précédents, mais c'est bien l'ion  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  qui intervient.

### III. APPLICATION DE CHAUX (Ca O).

#### 1. Modalité des essais.

Les grandes lignes du mode opératoire sont les mêmes que précédemment, mais avec des doses différentes appliquées sur 20 g d'échantillon.

Il y a cinq doses dont un témoin :

- 2 t/ha soit 0,011 g de Ca O pour 20 g de terre
- 4 t/ha soit 0,022 g       "       "       "
- 6 t/ha soit 0,034 g       "       "       "
- 8 t/ha soit 0,044 g       "       "       "

Après l'opération d'humectation et de séchage successif pendant trois semaines, on prélève dans chaque traitement 5 g d'échantillon pour extraire l'aluminium échangeable.

#### 2. Résultats (tableau 15).

L'action de la chaux sur l'aluminium échangeable est différente de celle du phosphate. En effet, la chaux vive une fois dans l'eau, s'hydrate en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ensuite ce sont les ions  $\text{OH}^-$  qui réagissent avec les ions aluminieux ( $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{++}$  ou  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ) pour donner l'hydroxyde d'aluminium qui est pratiquement insoluble.

L'hydroxyde d'aluminium peut se former théoriquement dans un milieu à pH compris entre 4,5 et 8.

Lorsqu'on ajoute de la chaux dans le sol, il peut se passer les faits suivants :

- Dissociation de la chaux en  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{OH}^-$
- Les ions  $\text{Ca}^{++}$  peuvent prendre la place de l'aluminium échangeable
- L'aluminium libéré par le calcium précipite sous forme d'hydroxyde quand la concentration en ions hydroxydes dans le milieu est suffisante pour atteindre la zone de pH comprise entre 4,5 à 8.



Les valeurs trouvées montrent que l'action de la chaux est positive pour neutraliser l'aluminium échangeable.

Les doses de la chaux exprimées en milliéquivalent pour 100 g d'échantillon sont respectivement de 1,96 ; 3,92 ; 5,88 et 7,84 mé de  $\text{Ca}^{++}$ .

La quantité d'aluminium échangeable neutralisée par l'apport de chaux de 2 tonnes à l'hectare (soit 1,96 mé pour 100 g d'échantillon), varie entre 0,86 mé pour OY 16-3 à 1,49 mé pour YAP0 1-2. Ce qui fait comme efficacité de la chaux de 44 à 76 % par rapport à la dose. On peut remarquer que ces valeurs en pour cent, sont les plus élevées pour YAP0 1-1 et YAP0 1-2, comme dans les essais à l'engrais phosphaté. Egalement, elles diminuent progressivement quand on augmente la dose de chaux. Ceci nous amène à la même conclusion que dans les essais à l'engrais phosphaté, c'est-à-dire que tout l'aluminium échangeable extrait par la solution saline n'est pas fixé avec la même intensité sur le complexe et que l'ensemble de l'aluminium le plus "labile" est important dans les échantillons présentant des argiles riches en aluminium échangeable.

Quant à l'action de la chaux sur l'acidité de la solution filtrée, on peut observer que tant qu'il reste encore de l'aluminium échangeable, le pH ne s'écarte pas de beaucoup de 4,5. Une fois que tout l'aluminium est neutralisé, le pH augmente rapidement à l'apport de la chaux.

La chaux a donc une double action possible sur les sols acides et désaturés. Elle neutralise d'abord l'aluminium échangeable, puis elle augmente le pH du milieu.

D'après les résultats des six échantillons étudiés, on peut estimer à peu près la dose de chaux à apporter aux sols riches en aluminium échangeable, pour neutraliser ce dernier. On a vu que l'efficacité de la chaux apportée pour neutraliser l'aluminium varie de 44 à 76 %. Donc en prenant une efficacité moyenne de 50 % comme base de calcul, on peut résoudre en gros tous les problèmes d'estimation de la dose de chaux pour neutraliser l'aluminium échangeable. Cela veut donc dire qu'il faut deux fois plus de chaux (en milliéquivalent) que la quantité d'aluminium échangeable dans le sol. Par exemple pour l'échantillon OY 16-3, la teneur en aluminium échangeable est de 1,02 mé/100 g de sol. Il faudra donc apporter 2,04 mé de chaux pour le neutraliser. La formule de conversion en apport par hectare de terrain est :

ECHANTI.	VALEURS MESUREES	TRAITEMENTS AU CHAUX (CaO)				
		Témoin	2t/ha	4t/ha	6t/ha	8t/ha
RM 2-3	Al.éch.en mé. pour 100g	1,38	0,45	0,03	0,00	0,00
	Al.éch.fixé.(I)...	----	47,5	31,4	--	--
	pH du filtrat....	4,38	4,60	4,88	5,15	5,68
OY 16-2	Al.éch.en mé. pour 100g	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al.éch.fixé (I)...	----	--	--	--	--
	pH du filtrat....	4,36	4,60	5,28	5,83	6,28
OY 16-3	Al.éch.en mé. pour 100g	1,02	0,16	0,00	0,00	0,00
	Al.éch.fixé (I)...	----	43,9	--	--	--
	pH du filtrat....	4,34	4,67	5,20	5,90	6,20
SAK 1-3	Al.éch.en mé. pour 100g	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al.éch.fixé (I)...	----	--	--	--	--
	pH du filtrat....	4,14	4,81	5,68	6,42	6,76
YAPO 1-1	Al.éch.en mé. pour 100g	2,24	0,81	0,15	0,07	0,03
	Al.éch.fixé (I)...	----	72,9	53,3	36,9	--
	pH du filtrat....	3,82	4,20	4,69	5,10	5,34
YAPO 1-2	Al.éch.en mé. pour 100g	2,19	0,70	0,07	0,00	0,00
	Al.éch.fixé (I)...	----	76,0	54,1	--	--
	pH du filtrat....	4,07	4,40	4,82	5,50	6,01

TABLEAU 15 : Résultats des traitements au chaux (CaO) sur l'aluminium échangeable.

(I) Aluminium échangeable insolubilisé par le chaulage exprimé en % de chaux apportée dans le sol.

$$X = \frac{PM \times x \times (S \times h \times d)}{Me \times 100 \text{ g}} = \text{grammes/ha}$$

PM : poids moléculaire de  $\text{CaO}$  ; x : valeur de chaux à apporter pour 100 g de terre (2.04 mé pour OY 16-3) ; S : 10 000  $\text{m}^2$  ; h : 0,30 m ; d : 1,2 (densité de la terre) ; Me : 2 000 mé de  $\text{Ca}^{++}$  par molécule gramme.

On a donc trouvé pour OY 16-3,  $X = 2,064$  tonnes/ha et

pour YAPO 1-1 ,  $X = 4,524$  t/ha

pour AM 2-3 ,  $X = 2,787$  t/ha

pour SAK 1-3 ,  $X = 1,111$  t/ha etc...

Ce ne sont là qu'une valeur approximative. Il faut majorer pour des cas très riches en aluminium échangeable, vu que la proportion entre faiblement et fortement fixée est différente.

Cette estimation semble rejoindre les expériences sur terrain faites par SPAIN ( 1971 ) en Colombie, où il a trouvé une dose de deux tonnes de chaux à l'hectare pour neutraliser un milliéquivalent d'aluminium échangeable. KAMPRATH (1967) a estimé que la neutralisation seule de l'aluminium échangeable est suffisante pour avoir des améliorations appréciables de rendement. Mais SPAIN a trouvé que le chaulage peut coûter trop cher pour certains pays et il suggère d'orienter la recherche vers la sélection des plantes résistantes à ces sols.

#### IV. APPLICATION COMBINÉE DE CHAUX ET DE PHOSPHATE MONOPOTASSIQUE.

##### 1. Modalité des essais.

On prélève 5 gr des échantillons traités à la chaux de l'expérience précédente. On y ajoute dans chaque traitement à la chaux, 0,5 tonne de phosphate monopotassique à l'hectare, soit 0,96 mé de  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$  pour 100 g d'échantillon.

On leur fait subir ensuite l'opération d'humectation et de séchage pendant deux semaines, avant de procéder à l'extraction à la solution saline.

Ces essais n'ont été faits que sur les échantillons les plus intéressants : YAPO 1-1, YAPO 1-2 et RM 2-3.

## 2. Résultats (Tableau 16)

L'addition de phosphate monopotassique sur un échantillon déjà traité par la chaux, contribue à renforcer l'action de cette dernière pour neutraliser l'aluminium échangeable.

Mais dans l'ensemble, l'action du phosphate sur l'aluminium échangeable non neutralisé par le traitement à la chaux est faible et elle est plus faible encore quand l'aluminium restant après le traitement à la chaux est peu important.

Quant à son action sur le pH, elle est sans effet. Les pH mesurés dans les liquides filtrés sont pratiquement les mêmes que ceux du traitement à la chaux correspondant.

Le traitement préalable de l'échantillon à la chaux évite donc la fixation des phosphates par l'aluminium échangeable. Mais le risque de fixation sur les autres produits existe toujours.

## V. CONCLUSION.

Parmi les engrais essayés ( $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{CaO}$ ), seule la chaux donne des résultats satisfaisants aussi bien dans la neutralisation de l'aluminium échangeable, que sur le coût de l'opération. En effet, elle agit en même temps sur le pH et sur l'aluminium échangeable. Alors que le phosphate n'agit que sur l'aluminium avec une efficacité moins grande, et que le nitrate de potassium est sans action.

L'apport de phosphate monopotassique sur des échantillons préalablement traités à la chaux évite la fixation du premier par l'aluminium échangeable. Mais il est probable que la transposition de l'expérience sur le terrain reviendrait trop cher.

On peut estimer la dose de chaux à apporter aux sols pour neutraliser l'aluminium échangeable et pour augmenter le pH de une unité environ. On calcule à partir de la valeur de l'aluminium échangeable en raison de deux tonnes de chaux environ par hectare pour neutraliser un milliéquivalent de l'aluminium. La dose sera de 3 tonnes de chaux à l'hectare, si en même temps on veut augmenter le pH de une unité environ de pH<sub>4</sub> à 5.

ECHANTI.	VALEURS MESUREES	TRAITEMENT COMBINÉ DE CaO avec $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$				
		Témoin	$2\text{tCaO} + 0,5\text{tPO}_4\text{H}_2\text{K}$	$4\text{tCaO} + 0,5\text{t P}$	$6\text{tCaO} + 0,5\text{ P}$	$8\text{tCaO} + 0,5\text{ P}$
RM 2-3	Al. éch. en mé. pour 100 g	1,38	0,34	0,06	0	0
	pH du Filtrat	4,38	4,65	5,02	4,92	5,27
YAPO 1-1	Al. éch. en mé. pour 100 g	2,24	0,55	0,12	0	0
	pH du filtrat	3,82	4,25	4,63	4,82	5,40
YAPO 1-2	Al. éch. en mé. pour 100 g	2,19	0,63	0	0	0
	pH du filtrat	4,07	4,36	4,80	5,50	5,99

TABLEAU 16. Résultat du traitement combiné de CaO avec  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  sur l'aluminium échangeable.

Le comportement de l'aluminium échangeable vis-à-vis de l'augmentation de la dose de phosphate et de la chaux, semble indiquer que l'aluminium extrait par la solution de chlorure de potassium normal, non tamponnée, n'a pas, pour toute sa valeur, la même intensité de force de liaison avec le complexe adsorbant.

---

## CONCLUSIONS

---

A partir des 44 échantillons étudiés, répartis en 8 profils différents, on peut tirer les conclusions suivantes sur les différentes formes des constituants alumineux du sol, sur leurs proportions, leurs rapports, leurs relations avec les caractéristiques physico-chimiques, leurs rôles, ainsi que sur leurs répartitions dans le profil.

- 0 -

Pour les proportions et les rapports des différents constituants alumineux, on peut répartir les 8 profils étudiés en trois groupes suivant la nature minéralogique de la fraction argileuse.

Le groupe 1 comprend les profils RM 2 (Sol brun ferrallitique sur basalte) et OY 16 (Sol ferrallitique fortement désaturé typique, faiblement appauvri, sur granite à muscovite). Les échantillons de ces deux sols contiennent de la kaolinite et de la gibbsite. Comparés avec les échantillons des autres profils, ils révèlent des teneurs en produits alumineux amorphes les plus élevés (jusqu'à 2 % pour le profil RM 2). Ces produits amorphes sont essentiellement des hydroxydes d'aluminium. Sur la plupart des échantillons de ces deux profils, on peut extraire de l'aluminium échangeable à l'aide de la solution de chlorure de potassium normale, non tamponnée.

Le groupe 2 comprend les profils CIA 4 (Sol ferrugineux appauvri, à pseudogley en profondeur, sur granite à biotite et amphibole), YAPO 1 (Sol ferrallitique fortement désaturé, remanié jaune, sur schiste arkosique) et SAK 1 (Sol faiblement ferrallitique hydromorphe sur roche métamorphique granitique). La nature minéralogique de la fraction argileuse est composée presque exclusivement ~~que~~ de kaolinite ; les illites peuvent être décelées à l'état de traces dans les horizons profonds. Les échantillons de ces profils donnent des teneurs en aluminium échangeable relativement élevées (jusqu'à 2 mé pour 100 g de sol) ; mais ils contiennent très peu de produits alumineux amorphes par rapport aux autres échantillons des profils des deux autres groupes.

Le groupe 3 comprend les profils RM 7 (Sol rouge faiblement ferrallitique sur gneiss), RM 12 (Sol ferrugineux tropical, peu lessivé à teneur constante en sesquioxydes de fer sur grès), et VB 19 (Sol rouge faiblement ferrallitique, remanié, jaune, sur micaschiste amphibolitique). Les échantillons de ces profils contiennent en plus de la kaolinite et un peu d'illites, de la métahalloysite en quantité assez importante. Ces échantillons ne contiennent pas d'aluminium échangeable, mais par contre la teneur en produit alumineux amorphes est un peu plus élevée que le groupe 2.

- 0 -

Pour les relations que peuvent avoir les différentes formes des constituants alumineux, avec les caractéristiques physico-chimiques des sols, on peut observer que les produits cristallisés et l'aluminium échangeable en ont plus ou moins nettement ; pour ce qui est des produits amorphes, elles sont beaucoup plus faibles et jouent, surtout s'ils sont en quantité suffisante, sur certaines propriétés physico-chimiques.

Les constituants alumineux cristallisés rencontrés dans les huit profils, sont la kaolinite, la métahalloysite, la gibbsite et un peu d'illite. Les propriétés chimiques de ces minéraux sont bien connues comme les valeurs de la capacité d'échange et les rapports silice/alumine.



Pour l'aluminium échangeable, on a trouvé une corrélation négative et très significative avec le pH du sol compris entre 4 et 5,1. Par contre, avec le degré de saturation, elle est toujours négative, mais à peine significative. Et comme le pH et le degré de saturation sont en relation très lâche, les deux corrélations ci-dessus sont plus ou moins en interférences, bien que celle avec le pH soit dominante. Ces corrélations sont encore plus significatives si on ramène la valeur de l'aluminium échangeable en milliéquivalents pour 100 g d'argile, tout en tenant compte de la nature des argiles. C'est ce qui est le cas, si on suit les <sup>variations</sup> ~~courbes~~ de pH, de degré de saturation et d'aluminium échangeable exprimé en milliéquivalents pour 100 g d'argile, à travers chaque profil.

Pour les produits amorphes, il semble qu'ils n'influencent sur aucune des caractéristiques physico-chimiques du sol. Cela est peut-être dû à ce qu'ils sont en quantité relativement faible dans les 44 échantillons étudiés.

- 0 -

Le rôle que peuvent jouer ces différentes formes de constituants alumineux sur l'acidité du sol, est assez important, surtout l'aluminium échangeable et les produits alumineux amorphes à l'état d'hydroxydes.

En effet, les constituants alumineux cristallisés n'ont qu'une action indirecte par l'intermédiaire de leurs propriétés d'échange (en tant que sites d'échange de bases échangeables) et de leurs constitutions chimiques (comme réserve de bases et d'aluminium).

Par contre pour les produits alumineux amorphes (sous forme d'hydroxydes), ils assurent un rôle de "tampon basique", c'est-à-dire qu'ils empêchent le pH du milieu de descendre trop rapidement lors d'une attaque par une solution acide. Cette propriété est due à la libération des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) lors de la dissolution des hydroxydes d'aluminium dans un milieu à pH inférieur à 4,5.

Pour l'aluminium échangeable, son rôle est inverse <sup>de celui</sup> des hydroxydes aluminium amorphes ; c'est-à-dire qu'il assure plutôt le maintien de l'acidité du milieu lors d'une attaque par une solution basique. Quand le milieu risque d'augmenter le pH au-delà de 4,5 environ, les ions aluminium échangeables précipitent en captant les ions hydroxyles, inhibant ainsi l'action des bases.

Ainsi, les produits alumineux amorphes, sous forme hydroxydes aluminium, représentent en quelque sorte, la capacité de résistance du sol à l'acidification du milieu au-delà de pH 4,5.

Donc dans un sol contenant en même temps des hydroxydes d'aluminium amorphes et de l'aluminium échangeable, en quantité suffisante, ces deux produits constituent un tampon du milieu à pH 4,5 environ.

- 0 -

Quant aux répartitions des différentes formes de constituants alumineux dans les horizons, on peut faire plusieurs remarques quand on essaie de suivre leurs évolutions à travers chaque profil.

Les évolutions des produits cristallisés <sup>est</sup> ~~sont~~ très normales, c'est-à-dire que l'altération de la roche-mère riche en silice, donne un peu d'argile 2/1 (illites), mais beaucoup d'argile 1/1 kaolinitique ou de métahalloysite. La kaolinite évolue ensuite pour donner de la gibbsite vers les horizons de surface.

Pour les produits alumineux amorphes, les quatre profils étudiés montrent un enrichissement progressif vers les horizons de surface.

Il en est de même pour l'aluminium échangeable, là où les conditions de pH et de degré de saturation permettent sa présence à l'état ionique (pH  $\leq$  4,5 et degré de saturation inférieur à 30 %). Ce qui est le cas des sols où les horizons sont désaturés jusqu'à la surface. Par contre dans les sols où les bases sont plus riches en surface, la courbe d'augmentation d'aluminium échangeable progresse d'abord, puis diminue rapidement vers les horizons de surface où le pH est plus élevé (supérieur à 4,5) et où le degré

de saturation est assez important (supérieur à 30%).

- o -

Les teneurs en aluminium échangeable sont obtenues à partir du procédé d'extraction à volume constant, méthode essayée et mise au point par l'étude méthodologique décrite au début de ce travail. On a fait la comparaison de trois procédés d'extraction (sur colonne par centrifugation et percolation à volume constant) et de différent pH de solution d'extraction (chlorure de potassium, normal, non tamponné).

Le procédé d'extraction le plus précis, c'est par centrifugation appelé encore méthode SKEEN et SUMNER. Par la suite on a choisi la percolation à volume constant dont l'erreur tourne autour de 2 % et dont le mode opératoire est moins délicat et plus apte à des manipulations en série.

Le pH adopté pour la solution d'extraction est celui du chlorure de potassium molaire, c'est-à-dire tournant autour de 6,5. La solution n'est pas tamponnée, ce qui permet d'extraire l'aluminium échangeable ~~dans~~ à un pH ~~un milieu le plus~~ proche/possible de celui du sol.  
aussi que

- o -

Dans les essais d'élimination de l'aluminium échangeable par des apports d'engrais, on a abouti, en plus de résultats concrets, à des remarques sur la nature des liaisons de l'aluminium sur les complexes adsorbants. Les engrais utilisés sont le phosphate monopotassique ( $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$ ), le nitrate de potassium ( $\text{NO}_3\text{K}$ ) et la chaux vive ( $\text{CaO}$ ). Les essais sont faits d'abord séparément avec un seul engrais à la fois, puis sous forme combinée, notamment le phosphate et la chaux.

Les essais d'apport d'engrais phosphaté et de chaux, montrent que tous deux ont une action positive sur la neutralisation de l'aluminium échangeable.

Pour le phosphate monopotassique, une partie seulement agit sur l'aluminium échangeable. La part qui agit avec l'aluminium échangeable varie selon les échantillons. Mais une grande partie de l'engrais apporté semble plutôt agir sur les autres produits amorphes et cristallisés.

Quant à la chaux, elle est plus efficace que le phosphate. Son action sur l'aluminium échangeable se fait sous forme de substitution de l'aluminium des sites d'échange par le calcium, et d'enrichissement du milieu en ions hydroxydes. Ce qui a comme conséquence une libération de l'aluminium échangeable dans la solution où il précipite sous forme d'hydroxyde quand la concentration du milieu en ions  $\text{OH}^-$  est suffisante.

La part de la chaux apportée qui a un effet sur l'aluminium échangeable est plus importante que lors des essais au phosphate. On a même pu estimer la dose de chaux à apporter au sol pour neutraliser l'aluminium échangeable. La dose est égale à deux fois la valeur d'aluminium échangeable exprimée en milliéquivalent pour 100 g de sol, soit en pratique environ de deux tonnes de chaux à l'hectare pour neutraliser un milliéquivalent d'aluminium échangeable. Mais comme les essais sont faits seulement sur des échantillons contenant une teneur relativement faible en aluminium échangeable (inférieure à 2 mé/100 g), pour des cas très riches en aluminium échangeable, il faut majorer les chiffres ci-dessus, vu que la proportion entre l'aluminium échangeable faiblement et ceux fortement fixés est différente suivant la richesse des sols en aluminium échangeable qu'on verra les remarques ci-dessous.

Lorsqu'on considère la part d'engrais phosphaté et de la chaux qui agit directement avec l'aluminium échangeable, dans les essais à doses croissantes, on observe qu'elle diminue rapidement quand on augmente la dose d'engrais. Tout se passe comme si les aluminium extraits par la solution saline n'ont pas la même intensité de liaison sur le complexe adsorbant. La part de l'aluminium à force de liaison faible sur le complexe est élevée quand l'argile est riche en aluminium extrait par la solution de chlorure de potassium molaire, non tamponnée.

Sur des échantillons préalablement traités à la chaux la part de phosphate agissant sur l'aluminium échangeable diminue sensiblement. Mais son immobilisation par les hydroxydes reste toujours prépondérante.

B I B L I O G R A P H I E

---

- ACQUAYE (D.K.), TINSLEY (J.) - 1965 - Experimental pedology, Halls worth and Crawford in London, 126 p.
- BELINGA (S.E.) - 1972 - L'altération des roches basaltiques et le processus de bauxitisation dans l'Adamaoua (Cameroun). Thèse Fac. Sci. PARIS VI - Miméo 571 p.
- BLANCHET (R.) - 1960 - Apparition d'aluminium échangeable au cours de l'acidification d'un sol. C.R. Acad. Sci., 251, pp. 1415-1417.
- BLANCHET (R.), PERIGAUD (S.), CHAUMONT (C.) - 1960 - Acidité d'échange et aluminium libre ou échangeable. Ann. Agro., n° 6, Série A, pp. 621-649.
- BROWN (G.) - 1961 - The X-ray identification and crystal structures of clay mineral. Mine Soc. (Clay min. group.) - London 544 p.
- CHARLOT (T.G.) - 1961 - Dosage colorimétrique des éléments minéraux. Principes et méthodes. Masson et Cie PARIS, 380 p.
- CHATELIN (Y.) - 1968 - Notes de pédologie gabonaise. Cah. ORSTOM, Série Péd., vol. VI, n° 1, pp. 3-20.
- CLARKE (F.W.) - 1959 - The data of geochemistry. U.S. Geol. Surv. bull., pp. 770-841.
- COLEMAN (N.T.), RAGLAND (J.L.), CRAIG (D.) - 1960 - An unexpected reaction between Al-clay or Al-soil and Ca Cl<sub>2</sub> - Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21, pp. 419-420.
- COLMET-DAAGE (F.) et al. - 1969 - Caractéristiques et nature de la fraction argileuse de quelques sols rouges de Haïti, situées sur calcaires durs. Cah. ORSTOM, Péd., vol. VII, 3, pp. 345-416.
- DABIN (B.) - 1966 - Application des dosages automatiques à l'analyse des sols. Cah. ORSTOM, Péd., vol. III, n° 1, pp. 77-103.
- DECKERS (J.), VAN STALLEN (R.) - 1955 - Contribution à l'étude de la saturation en bases des sols bruns de l'Ardenne et la Famenne. Agricultura, 3, pp. 311-340.
- DIXON (J.B.), JACKSON (M.L.) - 1962 - Properties of intergradien chlorite expansible layer silicates in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, pp. 358-362.

- DOUILLET (P.), NICOLAS (J.) - 1969 - Les minéraux du kaolin. Historique. Réflexion concernant les diverses classifications et nomenclatures. Proposition d'une nomenclature nouvelle. Bull. Soc. Fran. Céram., 83, pp. 87-114.
- DUCHAUFOR (P.) - 1964 - Evolution de l'aluminium et du fer complexés par la matière organique dans certains sols. Sci. Sols, 2, 16 p.
- DUCHAUFOR (P.) - 1968 - L'évolution des sols. Essai sur la dynamique des profils. Masson et Cie, PARIS, 90 p.
- DUCHAUFOR (P.) - 1970 - Précis de pédologie. Masson et Cie, PARIS, 480 p.
- EGGLESTON (R.A.), BAILEY (S.W.) - 1967 - Structural aspects of dioctahedral chlorites. Amer. Mineral, 52 (5-6), pp. 673-689.
- FRIED (M.), DEAN (L.A.) - 1955 - Phosphate retention by iron and aluminium in cation exchange systems. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, pp. 143-147.
- FRIED (M.), SHAPIRO (R.E.) - 1956 - Phosphate supply pattern of various soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 4, pp. 471-475.
- GASTUCHE (M.C.), FRIPIAT (J.J.), SOKOLSKI (S.) - 1963 - Fixation du phosphore par les hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes et cristallisés. Pédologie, XIII, pp. 150-180.
- GORBUNOV (N.I.), GRADUSOV (B.P.), TRAVNIKOVA (C.S.) - 1964 - Formation and properties of vermiculites and their use in agriculture. Sov. Soil Sci., 11, pp. 1137-1147.
- HASEMAN (J.F.), BROWN (E.H.), WHITT (C.D.) - 1950 - Some reactions of phosphate with clays and hydrous oxides of iron and aluminium. Soil Sci., 70, 4, pp. 257-272.
- HATAWAY (J.C.), SCHLANDER (S.E.) - 1962 - Nordstrandite from Guam. Nature, London, 196, 4851, pp. 265-266.
- HEDDLESON (M.R.), Mc LEAN (E.O.), HOLOWAYCHUK (N.) - 1960 - The role of Al in soil acidity. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, pp. 91-94.
- HELLING (C.S.), CHESTERS (G.), COREY (R.B.) - 1964 - Contribution of organic matter and clay to soil cation exchangeable capacity as affected by the pH of the saturating solution. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 28, pp. 517-520.
- HEMWALL (J.B.) - 1957 - The role of soil clay minerals in phosphorus fixations. Soil Sci., 83, pp. 101-108.
- HETIER (J.M.) - 1968 - Etudes de quelques sols andosoliques sur roches volcaniques primaires des Vosges. Thèse 3ème Cycle - Nancy, 54 p.

- HUSSEIN (M.J.) - 1970 - Extractable aluminium content in some Hawaiian in soils. Pak. J. Sci. Ind. Res., 12 (3), pp. 217-221.
- JACKSON (M.L.) - 1960 - Structural role of hydronium in layer silicates during soil genesis. Trans. 7 th. int. Congr. Sci. Soil, Madison, vol. II, 57, pp. 445-455.
- JACKSON (M.L.) - 1963 - Aluminium bonding in soils : a unifying principle in soil Science. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 27, pp. 1-10.
- JENNY (H.) - 1961 - Reflexion on the soil acidity merry go round. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 25, pp. 428-433.
- KAMPRATH (E.J.) - 1967 - Soil acidity and response to liming. Tech. Bull. n° 4, International Soil Testing Series - North Carolina State University with A.I.D. Departement of State, Washington D.C.
- KITTRICK (J.A.) - 1966 - The free energy of formation of gibbsite and  $\text{Al}(\text{OH})_n^-$  from stability measurement. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, pp. 595-597.
- KALGES (M.G.), WHITE (J.L.A.) - 1957 - A chlorite-Like mineral in Indiana soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 21, pp. 16-20.
- LACROIX (A.) - 1926 - La minéralogie de Madagascar. Challamel Paris. 3 tomes.
- LEFEBVRE-DROUET (E.) - 1966 - Bilan des cations échangeables en divers types de sols acides. Ann. Agro., 5, pp. 553-570.
- MUCKERJEE (J.N.) - 1947 - Liberation of  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ions from clay mineral on repeated salt treatments and desaturations. Coll. Sci., 12, pp. 247-256.
- Mc KEAGUE (J.A.), BRYDON (J.E.), MILES (N.M.) - 1971 - Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, 1, pp. 33-38.
- Mc LEAN (E.O.) and al. - 1958 - Aluminium in soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22, pp. 382-387.
- Mc LEAN (E.O.), OWEN (E.J.) - 1969 - Effects of pH on the contribution of organic matter and clay to soil cation exchange capacities. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 6, pp. 855-858.
- MILLOT (G.) - 1964 - Géologie des argiles. Masson et Cie - Paris. 499 p.
- PA HO HSU, RICH (C.J.) - 1960 - Al fixation in a synthetic cation exchanger. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 24, pp. 21-25.
- PAVER (H.), MARSHALL (G.E.) - 1934 - The role of aluminium in the reaction of clays. J. Soc. Cem. Ind., 53, pp. 750-760.

- PEDRO (G.) - 1964 - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Ann. Agron. 15, 2, pp. 75-192 - 13, 3, pp. 243-333 - 15, 4, pp. 339-456.
- PEDRO (G.) - 1973 - Cours de minéralogie des argiles. D.E.A. de Pédologie, de Géochimie et de paléoclimatologie. Université PARIS VI.
- PELLOUX (P.) - 1963 - Méthodes de détermination des cations échangeables, de la capacité d'échange, dans les sols courants calcaires ou non. ORSTOM. 54 p.
- PRATT (P.F.) - 1961 - Effect of pH on the cation exchange capacity of surface soil. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26, pp. 96-98.
- PRATT (P.F.), BAIR (F.L.) - 1961 - A comparison of three reagents for the extraction of aluminium from soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 91, 6, pp. 357-359.
- RANDALL (P.J.), VOSE (P.B.) - 1963 - Effect of aluminium on uptake and translocation of phosphorus 32 by perennial rye-grass. Plant physiol., 32, pp. 403-409.
- RICH (C.I.) - 1968 - Hydroxy-interlayers in expansible layer silicates. Clays and clays minerals, 16, pp. 15-30.
- ROSS (C.S.), KERR (P.F.) - 1934 - Halloysite and allophane. U.S. Geol. Sur. Paper, 1856, 13 p.
- SCHWERTMANN (U.), NIEDERBUDDE (E.A.) - 1969 - Zeitsch. f. Pflanz U Bodenk., 122,3, pp. 193-206.
- SEGALEN (P.) - 1968 - Notes sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, Péd., vol. VI, n° 1.
- SEGALEN (P.), LEAL SILVA (J.N.) - 1969 - Le fer, le manganèse, l'aluminium et la silice facilement extractibles dans les sols tropicaux à sesquioxides. Cah. ORSTOM, Péd., vol. VII, n° 3, pp. 287-310.
- SEGALEN (P.) - 1973 - L'aluminium dans les sols. ORSTOM. PARIS, 281 p.
- SHEPPARD (R.A.), GUDE (J.), GRIFFIN (J.J.) - 1970 - Chemical composition and physical properties of philipsite from the Pacific and Indian Oceans. Am. Miner., 55, pp. 2053-2062.
- SKEEN (J.B.), SUMNER (M.E.) - 1965 - Measurement of exchangeable aluminium in acidic soils. Nature, London, 208, 712 p.
- SLAUGHTER (M.), MILNE (I.H.) - 1960 - The formation of chlorite like structure of montmorillonite. Clays and clays Miné., 7 th. nat. clay. Conf. Acad. Sci. Proc. Nat. Res. Count., Pergamon Press, New York, pp. 114-124.



- SPAIN (J.M.) - 1971 - El problema de la acidez en suelos de los llanos orientales : posibles soluciones.
- STROMEYER (F.), HAUSMAN (J.F.C.) - 1816 - Allophan von Gräfenenthal Gött. Géol. Anz., 2, 125 p., Gib. Ann., 54, 120 p.
- SWENSON (R.M.), COLE (C.V.), SIELING (D.H.) - 1949 - Fixation of phosphates by iron and aluminium and replacement by organic and inorganic ions. Soil Sci., 67, pp. 3-22.
- TARDY (Y.) - 1969 - Géochimie des altérations. Etudes des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse Fac. Sci. Strasbourg, Miméo 274 p.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1964 - Solubility of variscite. Soil Sci., 98, 1, pp. 9-13.
- TAYLOR (A.W.), GURNEY (E.L.) - 1964 - The dissolution of basic potassium and ammonium phosphates. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28, pp. 289-290.
- TCHERNOV (V.A.) - 1956 - De la nature de l'acidité du sol. 6è Congrès Int. de Sci. de sol, Paris, vol. B, com. I et II, pp. 547-556.
- TERCINIER (G.), QUAMIN (P.) - 1968 - Influence de l'altération de cendres et ponces volcaniques d'âge récent sur la nature. Les propriétés et la fertilité des sols aux Nouvelles Hébrides. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol. vol VI, n° 2, pp. 203-224.
- TRICHET (J.) - 1969 - Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Thèse - Paris - 232 p.
- VAN DER MAREL (H.W.) - 1954 - Potassium fixation in Dutch soil, mineralogical analis. Soil Sci., 78, 3, pp. 163-179.
- VAN NORSTRAND, HETTINGER (W.P.), KEITH (C.D.) - 1956 - A new alumina trihydrate. Nature, London, 177, pp. 713-714.
- VAN SCHUYLEN BORGH (J.) - 1965 - The formation of sesquioxides in soil : Experimental pedology in Butterworth, London, pp. 113-125.
- VOLOBUYEV (V.R.) - 1962 - Change in the content of silica, alumina and iron in soils, in relation of hydrothermal conditions. Sov. Soil Sci., 5, pp. 509-515.